VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

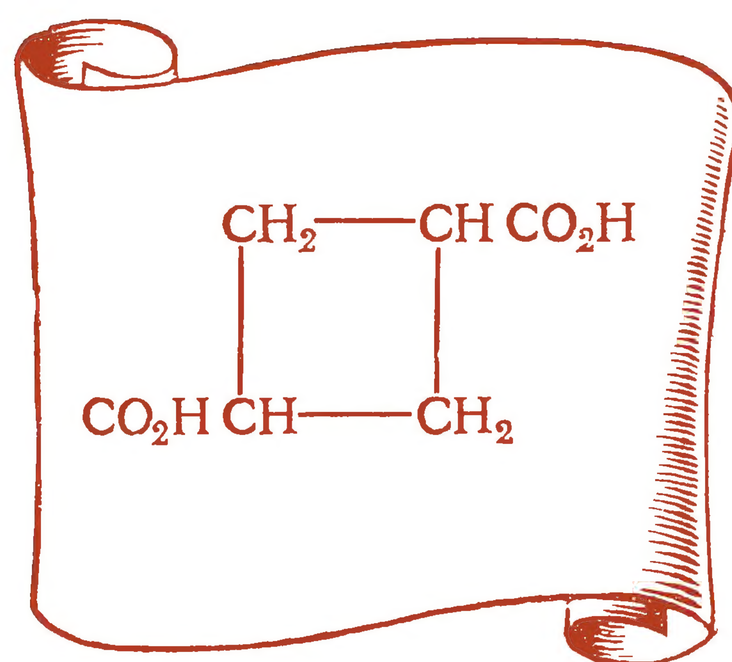
КЛАССИКИ НАУКИ



В. В. МАРКОВНИКОВ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

РЕДАКЦИЯ, СТАТЬИ И ПРИМЕЧАНИЯ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
А. Ф. ПЛАТЭ
И КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК
Г. В. БЫКОВА



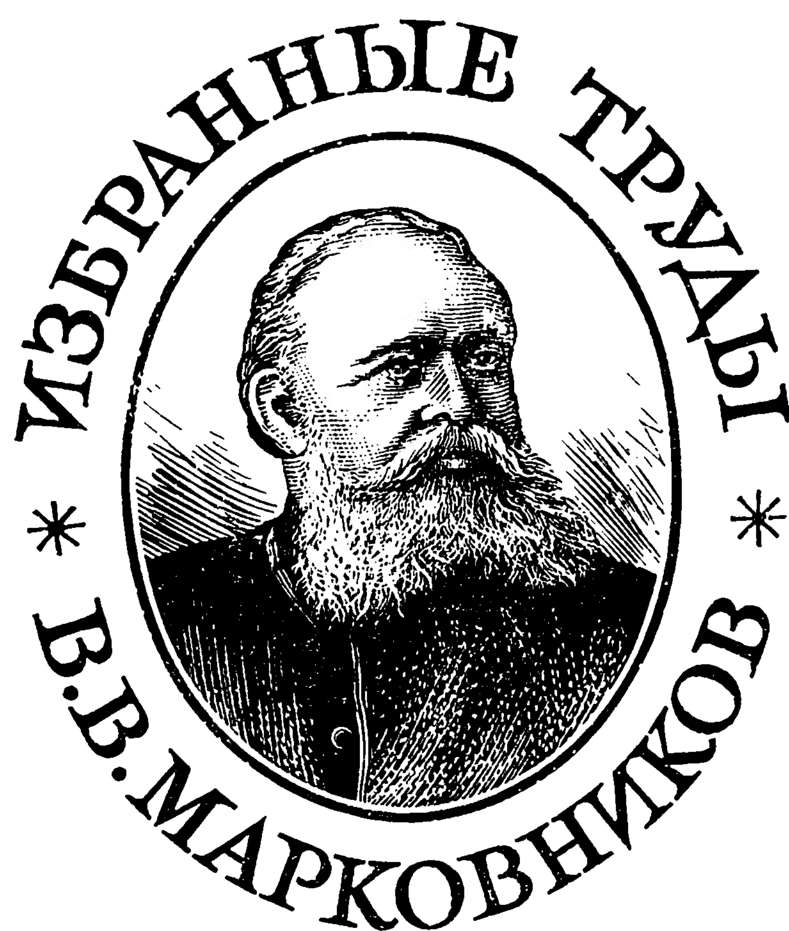
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1955

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия: академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *К. М. Быков*, академик *Б. А. Казанский*, академик *О. Ю. Шмидт*, академик *Н. Н. Андреев*, академик *Д. И. Щербаков*, академик *П. Ф. Юдин*, член-корр. АН СССР *Б. Н. Делоне*, член-корр. АН СССР *X. С. Коштоянц*, член-корр. АН СССР *А. М. Самарин*, проф. *Д. М. Лебедев*, проф. *Н. А. Фигуровский*, канд. филос. наук *И. В. Кузнецов* (заместитель председателя).




ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ
В.В. МАРКОВНИКОВ

ОТ РЕДАКЦИИ

Владимир Васильевич Марковников — крупнейший, после А. М. Бутлерова, химик-органик дореволюционной России. Марковников развил в нескольких направлениях бутлеровскую теорию химического строения, особенно учение о взаимном влиянии атомов. Исследования по химии нефти, в частности изучение кавказской нефти, впервые приобрели у него должный размах и послужили отправной точкой для всех других химиков, работавших впоследствии в этой области. Марковникова можно считать основоположником химии алициклических соединений, потому что лишь в результате его исследований был решен самый принципиальный вопрос этой области химии — доказано существование молекул с нешестичленными циклами — и лишь после его работ алициклические соединения нашли в общей системе органической химии свое место, которое они занимают и теперь.

Марковников — один из виднейших русских историков химии; в этой области он был основоположником направления, представители которого рисовали в общем верную картину возникновения и развития классической теории химического строения, отстаивая и доказывая приоритет А. М. Бутлерова в ее создании.

Марковников был одним из самых неустанных пропагандистов той мысли, что объектом научных исследований русского натуралиста должна быть в первую очередь природа родной страны и, в частности, ее ископаемые богатства. В многочисленных речах и статьях он вел патриотическую борьбу за самостоятельность и процветание русской химической промышленности и против засилия в ней иностранных специалистов.

Близость многих идей и тематики научных работ Марковникова к интересам современных советских химиков делает переиздание его трудов особенно актуальным. Участники совещания по теории химического строения, созванного в Москве в 1951 г., приняли резолюцию, в которой указывается на необходимость издания полного собрания сочинений Бутлерова и Марковникова. В 1951 г. вышли «Избранные работы по органической химии» (серия «Классики науки»), а в 1953 г. — два первых тома Сочинений Бутлерова, заключающие его основные работы по химии. Предлагаемый вниманию читателя сборник избранных трудов Марковникова по своему содержанию и оформлению во многом непосредственно примыкает к этим изданиям.

В настоящем томе представлены наиболее важные работы основных направлений научной деятельности Марковникова. Они сгруппированы в три раздела: теория химического строения, химия нефти и химия алициклических соединений, хотя между работами третьего раздела и первых двух провести строгую границу не всегда возможно. Внутри каждого раздела материал расположен в хронологическом порядке. В приложении I даны речи Марковникова, а в приложении II — сопроводительная статья о жизни и деятельности Марковникова, библиография его трудов и примечания.

Раздел «Теория химического строения» заключает две диссертации Марковникова: магистерскую «Об изомерии органических соединений» и докторскую «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» — одно из важнейших сочинений в истории учения о химическом строении. Остальные работы первого раздела более или менее тесно связаны с этими двумя основными трудами. Исключение представляют лишь «Две вступительные лекции», прочитанные Марковниковым в 1872 г. в Новороссийском университете (Одесса), которые также вошли в этот раздел, поскольку вопросам химического строения в них уделено центральное место.

В разделе «Химия нефти» помещены основная работа В. В. Марковникова и В. Н. Оглоблина в этой области «Исследование кавказской нефти» и три небольшие заметки, характеризующие методы

Марковникова по выделению углеводородов из нефти, его отношение к классификации нефтей и их использованию.

В раздел «Химия алициклических соединений» входят: три работы, относящиеся к первому синтезу циклического соединения с четырехчленным циклом — циклобутандикарбоновой кислоты; «Исследование суберона», в котором доказано существование семичленного цикла и описано получение циклогептана; «Исследование из ряда нафтенов, или полиметиленов», характеризующее переход Марковникова от исследования собственно нефти к глубокому изучению алициклических углеводородов; большая работа «Нафтены и их производные в общей системе органических соединений», являющаяся исторически первым опытом классификации и систематики алициклических соединений, а также три работы по синтезу алициклических углеводородов и кислот, химическому использованию нафтенов и изучению вопросов взаимного влияния атомов на примере циклических соединений.

Речи Марковникова посвящены состоянию химии и химической промышленности в России и различным вопросам истории химии: возникновению и развитию теории химического строения, ломоносовской химической лаборатории, Русскому химическому обществу, наконец, собственному творческому пути их автора.

В большинстве своем работы Марковникова, помещенные в настоящем томе, перепечатаны из Журнала Русского химического общества, полный комплект которого в наши дни имеется далеко не во всех крупных библиотеках страны. Остальные работы взяты из еще менее доступных изданий. Две статьи переведены из немецких журналов. Первая из них («К истории учения о химическом строении») была уже опубликована в переводе З. Н. Васильевой в сборнике избранных работ А. М. Бутлерова, но для настоящего издания перевод пересмотрен и уточнен; перевод второй статьи («Об ацетоновой кислоте») выполнен Г. В. Быковым.

В настоящем издании допущена лишь необходимая модернизация орфографии, пунктуации и сокращений и унифицированы библиографические сноски. Вставки от редакции заключены в угловые

скобки ⟨ ⟩. Авторская терминология сохранена полностью, хотя некоторые термины, широко употреблявшиеся Марковниковым, отличаются от ныне принятых. Таковы, например, термины «мефил» — метил, «формен» — метан; «содержание» — поведение и «содержаться» — вести себя (при химических реакциях); слово «выщелачивать» употребляется иногда в смысле «экстрагировать»; вместо укоренившихся в настоящее время и этимологически более правильных терминов «окта-» и «нонанафтен» автор применяет «окто-» и «нононафтен» или «нонафтен» и т. д. Сохранено также употребление знака равенства там, где для указания направления реакции правильнее было бы применять стрелку.

Ошибочные и спорные положения, если они имеют серьезное значение и могут ввести в заблуждение современного читателя, оговорены в примечаниях. В них приведены также более или менее пространные выдержки из других работ и рукописей Марковникова, отмечены важнейшие исправления текста и формул, разъяснена терминология, даны необходимые пояснения по существу вопроса, справки из истории химии, ссылки на работы Бутлерова и т. д. Примечания к работам раздела «Теория химического строения» составлены Г. В. Быковым, примечания к работам по химии нефти и химии алициклических соединений — А. Ф. Платэ, к речи «Современная химия и русская химическая промышленность» — редакторами и П. М. Лукьяновым, к остальным речам — Г. В. Быковым.

Помещенный в приложении II «Очерк жизни и деятельности В. В. Марковникова», кроме ознакомления читателя с главными вехами жизненного пути Владимира Васильевича, имеет целью суммировать основные положительные итоги его работ по теории химического строения, химии нефти и химии алициклических соединений.



ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ



ОБ ИЗОМЕРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ [1]

Ученые записки Казанского университета по отделению физико-математических и медицинских наук, 1864, вып. 1, *1865*, 1—107

Задача предлагаемого рассуждения — представить в кратком очерке постепенное развитие и настоящее состояние учения об изомерии органических веществ. Историческая часть касается только главных моментов этого развития. Я не указываю на некоторые частные взгляды, не лишенные интереса по их теоретическому значению, но неуместные в сжатом обзоре; притом, высказанные в более или менее отрывочной форме, эти взгляды хотя принесли свою долю пользы, но не имели того руководящего значения, которое принадлежит другим, представляющим последовательное и систематическое развитие идей, основанных на определенных теоретических началах. Около них-то и сгруппировано изложение вопроса, так как они служат главными центрами, из которых исходят другие, частные мнения. Явления изомерии с самого начала были причиной возникновения различных теорий о конституции веществ [2], и оба вопроса так неразрывно связаны между собою, что говорить об изомерии значит почти одно и то же, что говорить о конституции. Последней я касался настолько, насколько необходимо для ясного изложения главной задачи. Притом так как основания, на которых построены современные теории, хотя и приложимы ко всем органическим веществам, но преимущественно развиты только для небольшого числа предельных соединений, а потому я обращал мало

внимания на вещества, принадлежащие к ароматическим и другим непредельным рядам. Здесь хотя и встречаются интересные случаи изомерии, но они или объясняются подобно своим предельным аналогам, или же неизвестность относительного строения их простейших соединений делает преждевременною всякую попытку строгого определения конституции высших производных. Настоящие взгляды на теорию изомерии выработались постепенно, и потому различные рассуждения об этом предмете рассеяны в отдельных журнальных статьях; если же и встречается систематическое проведение известных воззрений, то большею частию оно не могло быть строго выдержано; новейшие открытия заставляли изменять многое из того, что основывалось на прежних недостаточных наблюдениях. Химия так быстро идет на пути своего совершенствования, число почти ежедневно являющихся новых фактов так велико и разнообразно, что становится затруднительным, даже невозможным, каждому следить с одинаковым успехом за всеми отраслями химических знаний. Я сочту себя вполне удовлетворенным, если мой обзор укажет несколько новых сторон тем, кто не наблюдал с особым вниманием постепенного развития вопроса об изомерии, совершавшегося в последнее пятилетие. Идеи, переданные здесь, не составляют еще общего достояния всех химиков, но можно надеяться, что недалеко то время, когда основные принципы этих идей будут приняты всеми; примеры такого проникновения их в общее сознание теперь уже не редки.

Казань
3 марта 1865 года

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ВОПРОСА ОБ ИЗОМЕРИИ

Исследование различных теоретических вопросов современной химии показывает, что большинство их, а вместе с ними и те задачи, которые они выставляют на вид, были затронуты гораздо прежде. Смотря по направлению, принимаемому наукой в различные исторические периоды своего развития, одни из них занимали более видное место, между тем как другие отодвигались на задний план, как бы,

ОБЪ

ИЗОМЕРІИ

ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

Разсужденіе, написанное для полученія степени магистра Химіи

В. МАРКОВНИКОВЫМЪ.

КАЗАНЬ.

ВЪ УНИВЕРСИТЕТСКОЙ ТИПОГРАФІИ.

1865.

Титульный лист магистерской диссертации В. В. Марковникова «Об изомерии органических соединений»
(Оттиск из Ученых записок Казанского университета)

для того, чтобы, вооружившись новыми силами, опираясь на вновь добытые факты, выйти наружу в более совершенном виде. Иногда преобладание известных воззрений изменяло даже отчасти конечную цель наших стремлений; основывая свои выводы на отсутствии данных или узком толковании их, пренебрегая тем, что противоречило заранее принятым ими убеждениям, сторонники этих воззрений ограничивали круг задач, входивших в состав науки, и заключали ее, таким образом, в более тесные пределы. В этом случае наша наука разделяет общую участь со всеми другими, и вопрос, которым нам предстоит заняться, хотя принадлежит новейшему ее периоду, представляет в этом отношении один из наиболее убедительных примеров.

Учение об изомерии, имеющее столь важное значение в развитии современных теоретических знаний, получило свое начало наравне с другими важнейшими обобщениями в химии минеральной.

Еще до основания антифлогистической химии известны были соединения, которые впоследствии были помещены между изомерами; но, с одной стороны, очень незначительное число их, а с другой — состояние знаний того времени были причиной того, что факты эти не получили никакого более или менее верного объяснения, и даже позднее, когда уже довольно хорошо были известны условия их образования, в них еще видели тела различного химического состава. В то время считали законом, что тела, содержащие одни и те же элементы, соединенные в одинаковой пропорции, тождественны по свойствам, и, наоборот, различие свойств должно всегда указывать на различие состава. Так, например, в начале XIX столетия, когда уже знали тождество самородной киновари с искусственной, оба тела различали по составу от черного осадка, который образуется в ртутных солях от сероводорода; в нем предполагали соединение сероводорода с сернистой ртутью, между тем как киноварь принимали за соединение ртути с серой.

Хотя первые факты изомерии, обратившие на себя внимание химиков, принадлежали к области химии органической, тем не менее открытые вслед за тем новые неорганические изомерные соеди-

нения и преимущественно господствовавшее в то время минеральное направление химии послужили поводом, что понятие об изомерии первоначально прилагали безразлично к веществам неорганическим и органическим. Только впоследствии, когда с увеличением числа органических соединений возросло и количество изомеров и притом стали появляться такие случаи изомерии, которые не были известны между минеральными веществами, тогда только учение ⟨об⟩ изомерии вошло исключительно в состав химии органической, так что понятие об изомерах стало заключать в себе представление о группе тел органических, одаренных известными свойствами; минеральные изомеры характеризовали названием видоизменений, самое же явление — аллотропией, диморфизмом и т. п.

С первых времен разработки химии на началах, указанных Дальтоном, Прутом[3], Берцелиусом и другими, между сложными телами замечены были вещества, которые, будучи тождественны по составу, оказывались совершенно различными по свойствам. Так, в 1822 г. Велер получил циановую кислоту, стехиометрический состав которой CNHO*, и исследовал ее соли. В следующем году Либих, изучая состав взрывающегося осадка, который образуется действием азотной кислоты на ртуть в присутствии винного спирта, нашел, что осадок этот представляет соль особой кислоты, по количеству составных частей тождественной с кислотой циановой. Однако, несмотря на тождество состава, сами кислоты, а в особенности некоторые из их солей, резко отличались по свойствам; между тем как ртутная и серебряная соли циановой кислоты разлагаются только при накаливании, те же соли новой кислоты имели замечательную способность разлагаться, с сильнейшим взрывом, при слабом нагревании и даже при трении или ударе. Это побудило Либиха предположить в циановой кислоте меньшее содержание кислорода, и в отличие от нее он назвал свою кислоту гремучей. Но уже год спустя Либих принужден был отказаться от своего предположения и признать тождество состава обеих кислот. В 1827 г. Серюла получил

---

* C = 12, O = 16.

соединение хлора с цианом $CNCl$; с водою оно разлагается и дает кристаллическую кислоту. Он тоже думал, что его кислота, сравнительно с циановой, содержит более кислорода, и потому оставил за ней название циановой, кислоту же Велера назвал цианистой, но вскоре Велер доказал, что и эта кислота, подобно гремучей, имеет одинаковый состав с циановой. Он получил ее из мочевины и назвал циануровой. — Тогда же Фаредэ указал на существование газообразных углеводородов, которые содержат одинаковое процентное количество обоих элементов, но разнятся по свойствам. Определение удельного веса показало, что при одинаковом относительном числе атомов они отличаются абсолютным числом атомов в частице, так что пай[4] одного содержит вдвое или втрое более углерода и водорода сравнительно с паем другого.

В этот же промежуток времени узнали тождество состава арагонита с известковым шпатом, серой сернистой сурьмы с кермесом[5], киновари с черной сернистой ртутью и пр. Еще в 1817 г. Берцелиус убедился в тождестве состава оловянной кислоты, осажденной из хлористого олова, с той, которая получается окислением олова азотной кислотой. Все эти соединения были уже давно известны, но о составе их имели самые разнообразные понятия; соглашались, однако, в том, что он должен быть различен. Относительно арагонита и известкового шпата предполагали, например, что хотя оба минерала представляют углекислую известь, но отличие арагонита составляет содержание около одного процента кристаллизационной воды, а потом, когда анализы Штромейера показали в нем содержание углекислого стронциана, большинство химиков говорило, что примесь стронциана изменяет первоначальную кристаллическую форму шпата в арагонит. Такое мнение удерживалось многими даже после того, как Бухгольц в нескольких образчиках арагонита не нашел и следов углекислого стронциана. Что касается до кермеса, то между различными мнениями о его составе долее всех удерживалось то, которое за причину различия считало содержание кислорода и водорода. Только в 1825 г. Розе показал совершенное тождество его с серой сернистой сурьмой.

Вначале все упомянутые и подобные им факты стояли как исключение в общей массе химических соединений, но скоро число их настолько увеличилось, что они должны были занять самостоятельное место в науке, и вот уже в 1830 г., после того как Берцелиусу удалось утвердить различие между виннокаменной кислотой и виноградной, он обозначает общим именем изомеров *тела, имеющие одинаковый процентный состав, но разнящиеся по свойствам*. В следующем году Либих посвятил отдельную статью вопросу об изомерии, где доказывает между прочим, что различие свойств изомеров не зависит, как можно было бы предполагать, от различия их состава, не замеченного по неточности анализов, но принадлежит к существенным свойствам этого рода соединений. Он не касается еще, впрочем, причин, почему изомерные тела разнятся в свойствах. Разбирая разного рода случаи изомерии, Либих ставит рядом с оловянными и фосфорными кислотами кислоты: циановую, циануровую, гремучую, циамелид и винную с виноградной. Рассуждение Либиха интересно в том отношении, что оно определяет нам круг первоначальных понятий об изомерии. Сопоставление фосфорных и циановых кислот указывает не только на одинаковое применение этого понятия как к органическим, так и к минеральным телам, но и на область тех фактов, которые оно в себе заключало. Как видно, новое учение встретило вначале даже некоторое сомнение относительно существования самого факта изомерии. Однако последующие быстрые успехи органической химии и, в особенности, возникшая около этого времени теория радикалов способствовали разъяснению вопроса, и определение изомерии, введенное Берцелиусом, недолго оставалось в своем первоначальном виде. Вскоре он принужден был подразделить изомерию вообще на изомерию в тесном смысле, полимерию и метамерию. Применяемое в то время со всею строгостью учение Дальтона об атомах предлагало очень удобное для них объяснение. Под изомерами в тесном смысле Берцелиус понимал соединения, содержащие одинаковое, как абсолютное, так и относительное, число элементарных атомов, неизвестным образом группированных в ближайшие составные части [6]. Примером могут

служить углеводороды $C_{10}H_{16}$. Различие в свойствах этих тел он объясняет тем, что для каждого изомера положение элементарных атомов внутри сложного атома[7] различно. Различие между метамерами состоит в том, что они содержат известные разнородные ближайшие составные части, образующие сложный атом. Этому различию ближайших составных частей отвечает различие свойств, например муравейного мефила и уксусной кислоты, уксусного эфила и бутириновой кислоты, цианокислого аммиака[8] и мочевины. Наконец, полимеры, при одинаковом процентном составе, разнятся между собою абсолютным числом атомов, например маслородный газ и параффин[9] и др.*

Предположение Берцелиуса, что метамеры разнятся ближайшими составными частями, в которые сгруппированы их элементы, основанное на немногих наблюдениях, было блестящим образом подтверждено последующими исследованиями и доныне служит одним из главных способов объяснения изомерии. Здесь, как и во многом другом, выказалась гениальная проницательность знаменитого химика, дозволявшая ему иногда выводить свои верные заключения из весьма ограниченного числа фактов.

Важнейшей эпохой в истории изомерии и вообще конституции органических соединений было открытие Либихом соединений радикала бензоила. С этих пор радикальная теория Берцелиуса получила перевес над всеми остальными, существовавшими в то время. Вскоре работы Дюма и Пелиго и Либиха со сложными эфирами показали, что и в других органических соединениях содержатся радикалы, способные, подобно бензоилу, входить в соединения с элементами или другими сложными группами; например, C_2H_5, составная часть алкоголя, может соединяться с хлором, кислородом, с углеродными группами уксусной и бензойной кислот и снова образовать алкоголь. Подобно эфилу винного спирта, в древесном

---

* Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, Braunschweig, Bd. 4, 1849, S. 144.

спирте содержится группа CH_3, мефил, образующая точно такой же ряд соединений. Аналогия химического содержания таких групп, как бензоил, эфил и мефил, с элементами была очевидна, и за ними удержали название сложных радикалов в отличие от простых радикалов, т. е. элементов. — Но что особенно для нас важно, то это средства, которые дала теория сложных радикалов для уразумения причины различия метамеров. Благодаря исследованиям упомянутых химиков и других стало очевидно, что различие между муравейным эфилом и уксусным мефилом, между средним щавелевым мефильным эфиром и янтарной кислотой зависит от различных радикалов, участвовавших в их образовании.

Но между тем как изомерия органических веществ находила себе в теории радикалов более или менее удовлетворительное объяснение, число случаев подобного же рода между неорганическими соединениями тоже возрастало. Оставалось, однако, еще нерешенным, вследствие чего одно и то же соединение, полученное при различных условиях, является с различными свойствами. Применить прямо к этим случаям идеи, выработанные органической химией, было невозможно. По понятиям Берцелиуса и его современников, неорганические соединения не содержат радикалов в смысле, принимаемом органической химией; следовательно, здесь невозможны случаи метамерии; но так как в минеральных веществах роль радикалов исполняют элементы, то очень естественно, что у Берцелиуса явилась мысль придать им то же значение в неорганических изомерах, какое сложные радикалы имеют в органических. Некоторые фактические основания как нельзя лучше соответствовали новой гипотезе, что элементы могут входить в состав соединений в различных видоизменениях и, таким образом, обусловливать различие их свойств.

Еще в 1840 г., сравнивая два видоизменения кремния с двумя видоизменениями кремневой кислоты, он высказывает мысль, что различие кислот зависит от различия кремния, находящегося в их составе. Впоследствии главной точкой опоры для Берцелиуса послужили полученные им видоизменения сернистых соединений

фосфора. Во всех тех, которые отличаются красным цветом и большим постоянством, он принял содержание аморфного фосфора, между тем параллельные им сернистые соединения, характеризующиеся более легкой разлагаемостью, содержат, по его мнению, обыкновенный фосфор. Основываясь на этих данных, он старается провести свою гипотезу по всем известным в то время видоизменениям неорганических соединений. В своей статье «Ueber Allotropie bei einfachen Körpern, als eine der Ursachen der Isomerie bei ihren Verbindungen»[10*] он говорит: «Замеченное для некоторых элементарных веществ неодинаковое состояние, примером которому служит известный двоякий вид углерода в графите и алмазе, в моем отчете об успехах химии за 1840 г., поданном королевской академии, я предложил назвать аллотропическим состоянием тел. При этом я старался уяснить, что то, чтó мы называем в сложных телах изомерными видоизменениями, может в известных случаях зависеть от того, что один из содержащихся в них элементов находится то в одном аллотропическом состоянии, то в другом; между тем как в других случаях изомерия, очевидно, зависит от различного порядка, в каком элементарные вещества соединены между собою, чему я уже приводил несколько примеров, которые считаю за лишнее здесь повторять». Таким образом, к трем прежним видам изомерии Берцелиус прибавил еще один — изомерию аллотропическую. Сюда он причисляет известные тогда видоизменения элементов и их соединений, а именно следующие:

Кремний

Si_{α} легко изменяющийся и вступающий в соединения	— ему отвечает —	Растворимая кремневая кислота
Si_{β} прокаленный	» »	Нерастворимая кремневая кислота

---

* J. J. Berzelius, Ann., 1844, *49*, 247.

Фосфор

Обыкновенный фосфор	— ему отвечает —	Окись фосфора, фосфорная кислота, самовоспламеняющийся фосфороводород, сернистые соединения фосфора
Красный фосфор	» »	Более постоянные соединения фосфора с серой, окись фосфора и пирофосфорная кислота

Мышьяк

As_{α} темносерый, кристаллический, легко окисляющийся на воздухе	— ему отвечает —	Октаедрическая мышьяковистая кислота
As_{β} металлический, аморфный, трудно окисляющийся на воздухе	» »	Стекловидное изменение мышьяковистой кислоты

Хром

Cr_{α} растворимый в соляной кислоте и сгорающий при нагревании	— ему отвечает —	Растворимые хлористый хром и окись хрома
Cr_{β} нерастворимый в царской водке, несгорающий	» »	Нерастворимые хлористый хром и окись хрома

Титан

Ti_{α} растворимый в некоторых кислотах и сгорающий при нагревании	— ему отвечает —	Растворимая титановая кислота
Ti_{β} кристаллический, нерастворимый в кислотах	» »	Нерастворимая титановая кислота

Для других веществ, говорит Берцелиус, хотя нет положительных наблюдений, которые бы позволяли сделать подобное же сопоставление, но то, что известно, дает право предполагать, что и тут должны существовать те же отношения, как между аллотропическими состояниями Si, Cr, P, As, Ti и их соединениями. На это указывают различные изменения серы, углерода, селена, теллуристой, танталовой и оловянной кислот. Что касается до металлов, то

он старается найти в разных местах различные случаи, более или менее подтверждающие его взгляд. Он склоняется даже к мысли, что вообще каждому элементу свойственно два аллотропических состояния; большинство же неорганических соединений содержит радикалы в виде изменения β. Индифферентизм азота указывает, что более постоянное состояние β свойственно некоторым элементам и в свободном состоянии. Итак, по Берцелиусу, аллотропия может служить объяснением для тех случаев, «когда различие, очевидно, не может зависеть от распределения элементарных частей, как, например, в иодистой ртути, но обусловливается различным состоянием одного или обоих входящих в них элементов, хотя здесь для более сложных тел могут действовать обе причины вместе»[11].

Таким образом установилось в химии учение об изомерии и принятое прежде всеми мнение, что различие свойств в телах обусловливается различием качества или количества входящих в состав их элементов, потеряло свое первоначальное безысключительное значение. Но уже в то время, когда, благодаря трудам Берцелиуса, теория изомерии, предложенная им, готова была утвердиться, возникли мнения, не признававшие объяснений, которые он предложил для неорганических изомеров. Большинство последних принадлежало к соединениям первого порядка, т. е. представляло сочетание двух элементов, и, несмотря на то, что все соглашались в невозможности приложить к ним объяснение, общее всем остальным изомерам, находили, однако, гипотезу Берцелиуса недостаточно основательной. Самую сущность различного состояния одного и того же элемента понимали совершенно иначе. Причину различия видели не в изменении самого вещества, а только тех условий, в зависимость от которых оно поставлено.

Существенное различие между изомерами неорганическими и органическими состоит в том, что большинство первых во многих случаях может быть переведено из одного изомерного видоизменения в другое путем чисто физическим — нагреванием, возгонкой, плавлением, кристаллизацией и пр., а некоторые, как, например, сера октаедрическая и призматическая, сернистая ртуть, мышьякович-

тая кислота, известковый шпат и арагонит, при полном сходстве свойств химических, отличаются только по кристаллической форме, растворимости и тому подобным физическим признакам. Основываясь на этом, некоторые считали более правильным отделить такого рода соединения под именем видоизменений от изомерии в собственном смысле. Для объяснения их принимали, что в изомерах сложные атомы состоят из простых, различно расположенных относительно друг друга, в видоизменениях же группировка простых атомов в сложный одинакова, но взаимное налегание этих последних различно и зависит от внешних физических причин. Точно так же различные аллотропические состояния некоторых элементов происходят от различного налегания простых атомов, и так как при переходе простого тела в соединение каждый атом его отдельно соединяется с атомами других элементов, то существование таких видоизменений отдельных элементов внутри сложного тела невозможно. Это понятие о видоизменениях очевидно соответствует нынешней физической изомерии.

В таком виде находилось учение об изомерии, когда появилась теория Гергардта[12] и открывшаяся вслед за тем борьба между новой и старой школой исключительно заняла внимание химиков.

Так как я впоследствии буду говорить только об изомерии органических соединений и притом вопрос о том, какие соединения считать за видоизменения, с того времени значительно изменился, то считаю нелишним сказать здесь несколько слов о неорганических изомерах вообще.

Кажется, ни Берцелиус, ни его последователи не заметили, что, принимая в некоторых случаях аллотропию за причину изомерии, они входили отчасти в противоречие с основанием понятия изомерии. Различие, например, между аморфным фосфором и обыкновенным так велико, что эти два вещества в отдельном состоянии почти можно принять за два различные элемента. Если же вдобавок оба видоизменения, входя в соединения, удерживают до известной степени свойства, принадлежащие им в свободном состоянии, то происшедшие этим путем соединения не будут изомерны; в строгом

смысле они будут состоять из элементов, не тождественных по качеству. Я не буду отрицать возможности существования подобного рода соединений, и, может быть, красные видоизменения P_2S и PS*, довольно легко переходящие при перегонке в другой вид, менее постоянный, действительно содержат фосфор в виде аморфном, но такие вещества скорее можно считать за полимеры, как и самый аморфный фосфор. В большинстве случаев образование органических полимеров происходит в зависимости от возвышенной температуры. Этот случай для циановых производных был одним из первых в органической химии и указан Либихом и Велером еще во время Берцелиуса. Те же самые условия мы видим при образовании различных видоизменений серы и как самого аморфного фосфора, так и тех из фосфорных сернистых соединений, которые являются более постоянными видоизменениями. Вообще, кажется, полимерия есть один из более распространенных видов изомерии между неорганическими соединениями. Сюда, по всем вероятиям, кроме фосфора и серы, принадлежат различные аллотропические состояния селена, кислорода, углерода, кремния и бора. Если обратим внимание на теплотные паи[13], то для углерода в виде графита и сплавленного кремния при умножении на число три той величины, которая получается для $C = 12$, $Si = 28$, будем иметь числа, которые замечательно совпадают с средним теплотным паем остальных элементов. Для графита таким образом получим $2{,}400 \times 3 = 7{,}200$. Для кристаллического кремния, по последнему определению Реньо, теплотный пай 4,928, принимая удельную теплоемкость кремния 0,176. Но, по исследованию Шерера, кристаллический кремний всегда содержит примесь алюминия, и потому величина, полученная Реньо, более настоящей. Если принять 0,1557, число, которое получил Реньо при одном из определений, за более верное, то теплотный пай будет 2,358[14], умножая на три = 7,074. Величины 7,200 и 7,074 весьма близки к 6,5, среднему теплотному паю большинства элементов. Отсюда можно заключить, что графит и кристаллический кремний

* $S = 16$.

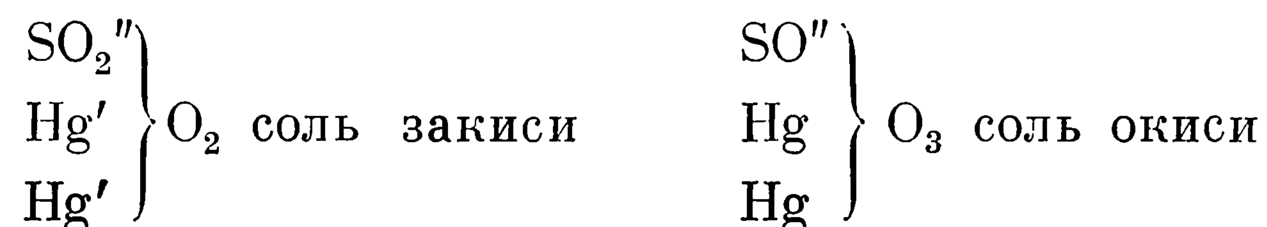
суть полимеры, частица которых содержит утроенные паи этих элементов. Если только некоторые элементы одарены способностью образовать в свободном состоянии полимерные видоизменения, то весьма вероятно, что они сохраняют ее в тех случаях, когда образуют непредельные соединения. В самом деле, между сернистыми соединениями фосфора мы знаем видоизменения только для формул P_4S, P_2S* и полученное в последнее время Лемуан'ом P_4S_3. Все эти соединения отличаются таким постоянством, что трудно предположить в них содержание обыкновенного фосфора, и притом первые два, подобно самому красному фосфору, легко переходят при возвышенной температуре в менее постоянные видоизменения. Мне кажется вероятным предположить, что более постоянные сернофосфорные соединения имеют больший вес частицы сравнительно с тем, который выражают вышеприведенные формулы. И это обусловливается многоатомностью фосфора. Предположим, что во всех этих соединениях фосфор содержится в виде трехатомного элемента, то для P_4S^{X} мы будем иметь группу с десятью единицами свободного сродства, для P_2S^{IV} — с четырьмя и, наконец, для $P_4S_3^{VI}$ — с шестью. Такие многоатомные радикалы могут при благоприятных условиях соединяться между собою и образовать удвоенные и утроенные частицы. Наше предположение находит себе подтверждение в существовании полимерных циановых и других углеродистых соединений. Известно, как легко, например, CyHO, циановая кислота, переходит в циамелид и наоборот. Наконец, существование большинства органических соединений как нельзя лучше доказывает возможность связи сродства многоатомных элементов между собою. Как в C_2H_6, полимере мефила, и C_6H_6, бензоле, многоатомный углерод тратит часть своего сродства на взаимную связь паев углерода, так и в $n(P_2S)$ и $n(P_4S)$ паи многоатомного фосфора связаны частью своего сродства между собою. То же самое рассуждение можно приложить и к аморфному фосфору, и если я говорю: в известном соединении содержится красный фосфор, то этим хочу только выразить, что здесь в частицу

---

* S = 32.

входит столько же паев фосфора, как и в аморфном фосфоре, и паи эти в обоих случаях связаны между собою одинаковым числом единиц сродства.

Другой род изомерии — метамерия так же свойственен неорганическим соединениям, как и органическим, хотя и встречается здесь гораздо реже, что зависит, между прочим, от особой природы углерода. К метамерам принадлежат, например, сернокислая закись ртути $\left.\begin{matrix}SO_2\\Hg_2\end{matrix}\right\}O_2$ и основная сернистокислая окись ртути $\left.\begin{matrix}SO\\Hg\end{matrix}\right\}O_2 + HgO$. Выражая их конституцию, мы получим следующие рациональные формулы для этих веществ:

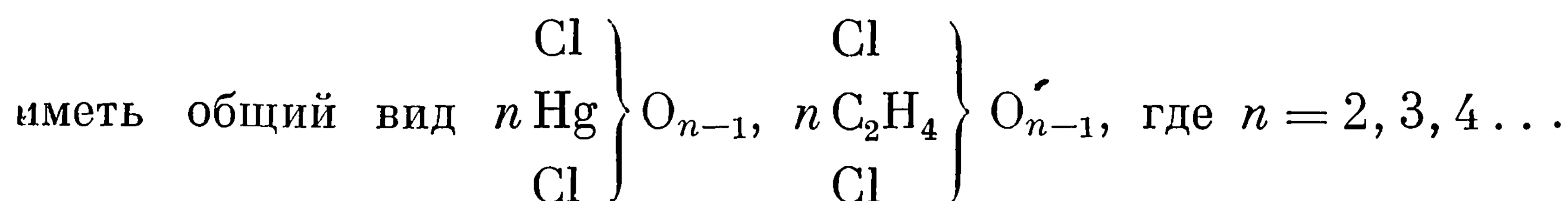


$$\left.\begin{matrix}SO_2''\\Hg'\\Hg'\end{matrix}\right\}O_2 \text{ соль закиси} \qquad \left.\begin{matrix}SO''\\Hg\\Hg\end{matrix}\right\}O_3 \text{ соль окиси}$$

Последняя формула представляет соль двуртутной окиси, конституция которой подобна эфирам диэфиленового гликола $\left.\begin{matrix}R''\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_3$.

Существование вещества с такой формулой подтверждается еще целым рядом соединений окиси ртути с хлористой ртутью: $3Hg\}O_2Cl_2$; $4Hg\}O_3Cl_2$; $5Hg\}O_4Cl_2$; $6Hg\}O_5Cl_2$ и т. д.

Все эти соединения отвечают хлористым производным полиэфиленовых алкоголей, и формулы конституции тех и других будут иметь общий вид



$$\left.\begin{matrix}Cl\\nHg\\Cl\end{matrix}\right\}O_{n-1}, \quad \left.\begin{matrix}Cl\\nC_2H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_{n-1}', \text{ где } n = 2, 3, 4\ldots$$

Опираясь на приведенный случай, можно предположить, что подобные метамеры могут существовать для всех элементов, образующих кислоты с различными степенями окисления, например для азотистой и азотной кислот и их аналогов. Соли этих кислот, содержащие многоатомные металлы, которые, подобно ртути, способны обра-

зовать так называемые основные соединения, по всей вероятности, будут представлять случаи метамерии, подобные приведенному для сернокислой закиси и сернистокислой окиси ртути. Но, кроме ряда солей для неорганических веществ, возможны еще и другие случаи метамерии, например фосфамид $\left.\begin{matrix}PO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ и неизвестный нитрофосфид $\left.\begin{matrix}NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}P$. Это последнее соединение, может быть, получится действием NO_2 на PH_2[15]. Вообще, как скоро в состав сложного вещества входит несколько многоатомных элементов, то условия для образования метамеров почти те же, как и для углеродистых соединений. К сожалению, подобного рода соединения еще очень мало исследованы, и вообще в этом направлении неорганическая химия ждет еще разработки.

Исключив все видоизменения, которые могут быть отнесены к полимерам или метамерам, остаются еще различные мета- и пирокислоты: фосфорные, оловянные, кремневые, вольфрамовые, молибденовые и окислы некоторых металлов; но каждое из этих соединений теперь уже не должно быть рассматриваемо как видоизменение одного и того же вещества, но как поликислоты или окислы, подобные вышеприведенной основной сернистокислой окиси ртути. По крайней мере для различных фосфорных кислот это не подвержено никакому сомнению.

Мы видели, до каких результатов доведен был вопрос об изомерии в школе дуалистов. Появившиеся вслед за тем унитарная система и теория типов отодвинули его на задний план, и он оставался в таком положении до последнего времени, когда установившееся учение об атомности элементов возбудило с новой точки зрения прежние рассуждения о конституции веществ. Вместе с этим, конечно, поднят был снова и вопрос об изомерии. Нет сомнения, что теоретические воззрения Гергардта и Лорана принесли огромную пользу химии вообще и органической в особенности, но влияние их на учение об изомерии было гораздо менее плодотворно. Принимая химическую частицу за неделимое целое, Гергардт отвергал

также возможность суждения о внутреннем расположении в ней атомов с помощью только одних химических превращений. «Знание абсолютного частичного расположения в одном теле очевидно предполагает знание его и во всех тех метаморфозах, где оно может образоваться. Пока это вещь невозможная; нам остается еще много сделать, чтобы это осуществилось. Притом, кроме химических видоизменений, нужно изучать физические свойства тел, а именно отношения, которые существуют между их составом и кристаллическою формою». Так говорит Гергардт в своем «Введении»*. По его мнению, химия может изучать вещество только в его прошедшем и будущем, настоящее же принадлежит физике, для которой химические реакции служат только вспомогательным средством при составлении представления о строении тел. Понятно, что такой взгляд, положенный в основание всего учения, не мог быть плодотворным для уяснения причин изомерии. Согласно с ним, Гергардт употреблял формулы эмпирические, выражавшие только величину частицы, например $C_3H_6O_2$ = муравейный эфил, уксусный эфил и пропионовую кислоту. Могла ли такая формула дать понятие о происхождении вещества и его превращениях или указать на причину различия между названными телами? Она также далека от того, чтобы уяснить те отношения и аналогии, которые существуют между ними и другими подобными им соединениями. Хотя мы не находим прямых указаний на то, каким образом Гергардт понимал конституцию, или, как он называет, строение тел, но, кажется, не опасаясь впасть в ошибку, можно сказать, что для него, как и для дуалистов, конституция имела значение выражения расположения материальных атомов в теле. На это, по крайней мере, указывает та важность, которую он придавал исследованию физических свойств, а также и его рассуждения об изомерии.

Этой последней он в немногих словах касается только в упомянутом «Введении», в позднейших же его сочинениях не встре-

---

* ⟨Ш. Жерар, Введение к изучению химии по унитарной системе⟩ Русский перев. ⟨Д. Аверкиева и П. Алексеева, СПб , 1859⟩, стр. 32.

чается об этом никаких рассуждений. Подобно Берцелиусу, Гергардт не делает различия между неорганическими и органическими изомерами и принимает установленные им виды изомерии, исключая аллотропическую, которая, наравне со всеми аллотропическими видоизменениями элементов, по мнению его, принадлежит тоже к одному из обыкновенных видов изомерии, т. е. полимерии или метамерии. Для объяснения метамерии служит атомистическая гипотеза различного расположения атомов; но при запрещении с его стороны говорить об этом расположении, названная гипотеза очевидно ни к чему не вела.

Но как ни бесплодна была унитарная теория для изомерии, она, по самому существу своему, совершенствуя все здание химии, не могла, хотя косвенно, не принести некоторой пользы и не послужить к разъяснению некоторых относящихся сюда вопросов. Определив данные, по которым с точностью можно судить о величине частицы, унитарная система, следовательно, определила и те количества веществ, которые берутся для сравнения при суждении об изомерии. Таким образом, оказалось, что формулы соединений, не отвечавшие закону объемности, нужно было удвоить, вследствие чего некоторые вещества, прежде не бывшие изомерными, сделались таковыми, как скоро формулы их удваивались. Это ясно видно из следующих примеров:

полимер мефила	мефильный эфир
C_2H_6	C_2H_6O и пр.
водородистый эфил	эфильный алкоголь

т. е. все алкогольные радикалы[16], которые прежде означали формулой C_nH_{2n+1} и предполагали существующими в свободном состоянии, пришлось удвоить $2(C_nH_{2n+1})$, и с этой формулой они становятся изомерными с так называемыми водородистыми радикалами алкоголей, содержащих то же число паев угля в частице. Точно так же все эфиры алкоголей стали изомерны с высшими алкоголями. Подобным же образом удвоение формул других веществ привело

к увеличению числа изомеров, или, правильнее, метамеров, не расширив, впрочем, нисколько познания внутренней причины изомерии.

Иначе подействовала теория основности кислот, окончательно установленная Гергардтом, и закон четности паев монад [17]. Принимаемая прежде изомерия фосфорных кислот уничтожилась сама собою, как скоро признали, что неорганические кислоты всегда содержат в составе своем водород, числом паев которого и определяется основность кислоты. В то же время Лоран, который вообще больше Гергардта склонен говорить о конституции веществ, высказал мысль ,что различие кислот оловянных, фосфорных, молибденовых и других, подобных им, зависит от соединения или уплотнения нескольких частиц в одну, более сложную, частицу с выделением воды, и назвал соли их ангидросолями. Так, он сравнивает формулу пирофосфорнокислого натра с двумя частицами обыкновенного фосфорнокислого натра, откуда видно, что обе соли разнятся только содержанием воды:



$$P_2Na_4O_7 = 2PNa_2HO_4 - H_2O.$$

В новейшее время, как мы видели, взгляд этот нашел сильное подтверждение в открытии полиалкоголей и поликислот и может быть приложен не к одной только пирофосфорной кислоте, но и ко всем так называемым пара- и метакислотам. Обыкновенно это суть многоосновные кислоты, потерявшие воду; при этом, смотря по тому, теряет ли воду одна частица кислоты или несколько, образуются кислоты, аналогичные метафосфорной кислоте $PH_3O_4 - H_2O = PHO_3$ или пирофосфорной.

Вот то немногое, чем обязана изомерия унитарной системе.

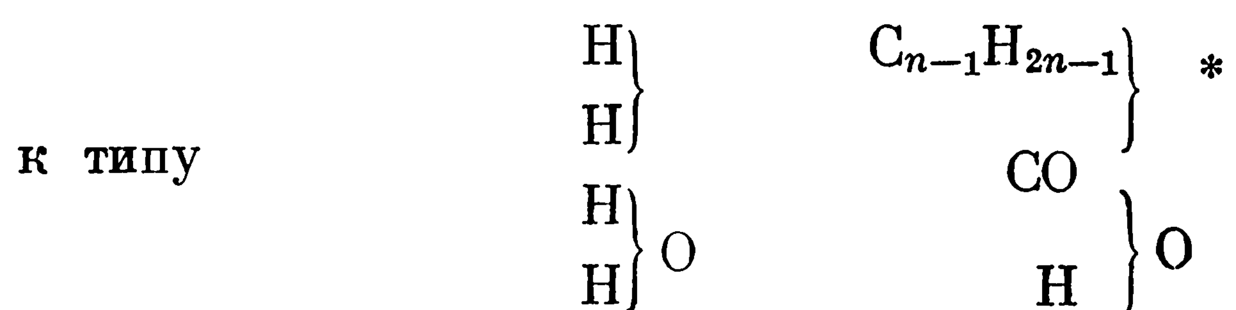
Иное значение имела теория типов. Хотя в первоначальном своем виде она не много отличалась от предыдущей, но впоследствии более широкое развитие некоторых ее положений привело к тем взглядам на строение тел, которые существуют в настоящее время. Здесь не место излагать ее принципы, но необходимо упомянуть, что первоначально высказанный Гергардтом взгляд на конституцию остался в своей прежней силе. Рациональные формулы, которые

он вынужден был принять, не служат для выражения элементарного строения тел, а для наглядного представления, что известные элементы или группы элементов, способные выделяться или входить в состав соединения, существуют в них в известных определенных взаимных отношениях. Назначение их — выразить те реакции, в которые вещество может вступать, и так как, по Гергардту, все реакции происходят двойным разложением, то рациональная формула должна указать преимущественно этот вид химических превращений. Но каждому телу свойственно несколько направлений, по которым оно может разлагаться; соответственно такому разнообразному обмену составных частей и формулы двойных разложений могут быть разнообразны. Чем более двойных разложений способна выразить формула, тем она лучше, так сказать рациональнее. Аналогия тел, близких между собою по реакциям, выражается принадлежностью их к одному и тому же типу, радикалы же суть величины переменные; они изменяются в связи с различным видом, который может принимать рациональная формула. Типические формулы очевидно не могли дать какой-либо ответ на вопрос, почему известное химическое соединение способно к одним реакциям и не способно к другим, хотя с виду вопрос этот разрешался ими с первого раза. Но, при всей неудовлетворительности в известных отношениях, они уже имели то преимущество пред прежними унитарными, что с помощью их можно наглядно показать различие, существующее между метамерными веществами. Не давая права предполагать в $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$ уксусном мефиле и $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ муравейном эфиле существование групп ацетила, мефила, формила и эфила, они, по крайней мере, ясно указывали различное содержание этих тел к реагентам.

Теория Гергардта нашла себе в скором времени много последователей и доныне еще сильно распространена, в особенности между французскими химиками, большинство которых до сих пор строго придерживается типов; исключение между прочими составляет

Вюрц, которому мы обязаны в последнее время открытием очень интересных случаев изомерии. Но и Вюрц предпочитает еще употреблять типические формулы, хотя в значительно измененном смысле.

Уже в самом начале появления новой теории типы, предложенные Гергардтом, оказались недостаточными для выражения превращений всех известных в то время веществ, а последовавшие вскоре открытия в области органической химии подтвердили это еще более. Работы Бертело, Вюрца и Гофмана над соединениями многоатомных радикалов показали, что простые типы не могут удовлетворительно выразить те направления, по которым многоатомные производные вступают в двойные разложения. Вследствие этого появились так называемые сложные и смешанные типы, которые более и более разнообразились по мере того, как расширялись знания превращений органических соединений. При этом типики[18] держались упомянутого правила Гергардта, что та формула лучшая, которая выражает наибольшее число двойных разложений, и рядом с прежней, более простой, стали приводить новую, которая бы соединяла в себе по возможности все случаи метаморфоз, которым соединение может подвергаться; так, например, чтобы дать понятие о происхождении и метаморфозах кислот жирного ряда, их относили

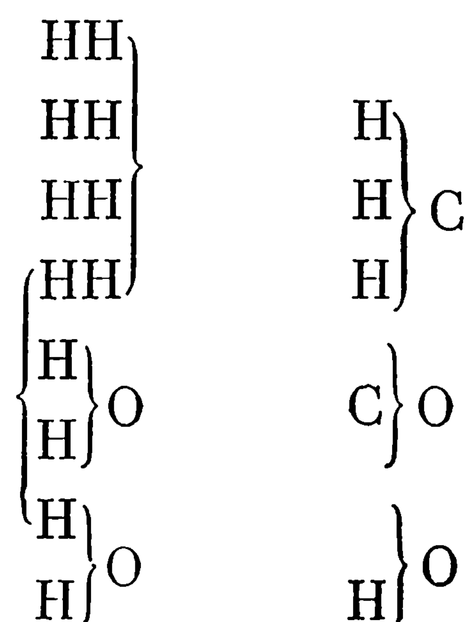


Для выражения всех превращений уксусной кислоты оказалось необходимым прибегнуть еще к более сложному типу **

---

* A. Kekulé, Lehrb., I, S. 518[19].

** Ib., S. 522.



Таким образом прежние типические формулы, очень удобные при первоначальном изучении, были заменены сложными и растянутыми формулами смешанных типов, которые скорее затрудняют представление реакций. Но сложные и смешанные типы важны для истории науки в том отношении, что в связи с ними развилось понятие о многоатомных радикалах, имевшее такое сильное влияние на появление учения об атомности элементов, которое в настоящее время составляет главную основу всех теоретических спекуляций по конституции химических соединений. Чрезвычайно важна в этом отношении для органических соединений гипотеза Кекуле об атомности углерода и углеродистых радикалов*. Но как скоро в новые типические формулы начало проникать понятие об атомности элементов, переход от них к формулам конституционным, в новом значении этого слова, был уже незатруднителен.

Нельзя также отрицать той пользы, которую принесли типики разъяснению вопроса о влиянии паев различных элементов, входящих в состав сложной частицы, на свойства ее, а вместе с тем, следовательно, и на ее химическое строение. Доказательством этому может служить уже то, что большинство типических формул с небольшими изменениями могут служить и ныне для выражения, в сжатом виде, химической конституции веществ. Если вникнуть поглубже в смысл рациональных формул типиков, то найдем, что они иногда

* A. Kekulé, Ann., 1858, *106*, 136.

очень ясно выказывают взаимную зависимость некоторых элементов и сложных групп. Возьмем для примера алкоголь C_2H_6O; типическая формула $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ указывает на аналогию его с водой $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$. В обоих телах водород и соединенный с ним кислород содержатся одинаково. Как в алкоголе, так и в воде замещаемость водорода щелочными металлами, очевидно, обусловливается кислородом, имеющим сильное стремление вступать с ними в соединение. Реакция с PCl_5 для обоих тел вполне аналогична; в том и другом на место HO становится Cl; вместе с тем C_2H_5Cl получает способность реагировать с металлическими солями, подобно соляной кислоте. Все это ясно указывает, что типический водород алкоголя находится в главной зависимости от кислорода и, напротив, углеродистый радикал оказывает на него очень незначительное влияние. Кислород в свою очередь под влиянием водорода и аналогичного ему радикала сохраняет тот же характер, с каким он является в воде. Иначе относится радикал к хлору, который, подчиняясь ему, реагирует сравнительно гораздо труднее хлора соляной кислоты. Из этого можно заключить, что радикал влияет и на типический кислород, но здесь действие его ослабляется типическим водородом, между тем как хлор находится в зависимости единственно только от радикала. При переходе алкоголя в кислоту влияние радикала последней на типический водород уже гораздо сильнее, чем в алкоголе. Очевидно, что пай кислорода, заместивший в радикале два пая водорода, произвел значительное изменение в свойствах как его самого, так и других соединенных с ним паев и групп.

Всматриваясь внимательнее в свои формулы, типики не замедлили бы скоро придти к сознанию возможности суждения о конституции, если бы менее обращали внимания на их внешнюю сторону. Построение формул по смешанным и сложным типам, противореча иногда принципу атомности, часто теперь еще мешает некоторым из них понимать аналогию между веществами и усваивать новейшие взгляды на внутреннее взаимнодействие элементов.

СОВРЕМЕННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ УЧЕНИЯ ОБ ИЗОМЕРИИ

Приступая к изложению современного состояния вопроса об изомерии, необходимо указать на то различие, которое существует между настоящими понятиями о конституции с теми, которые господствовали в прежнее время у дуалистов и типиков. Берцелиус, принимая, что наименьшие весовые количества, в которых тела соединяются между собою, суть в то же время механически неделимые атомы, предполагал, что соединение двух или нескольких атомов состоит не только во взаимнодействии присущей им силы химического сродства, но выражается именно прикосновением их друг к другу. «В духе атомистической теории, — говорит он, — мы представляем себе, что при соединении двух или нескольких простых тел в одно сложное атомы их налегают друг на друга в известном порядке, зависящем в одинаковой степени как от силы сродства, так и от числа соединяющихся атомов. Порядок этот определяется иногда случайными влияниями, происходящими от неизвестных причин, так что он не всегда остается один и тот же, хотя элементы и число атомов не изменяются»*.

Такой взгляд на происхождение химических соединений остался и до сего времени у последователей дуалистической теории. В теоретической химии Буффа, Коппа и Цаминера мы находим следующее выражение: «с XVII столетия нашел себе защитников взгляд, по которому химические соединения происходят чрез теснейшее взаимное приложение малейших частиц разнородных веществ; в последние 50 лет этот взгляд принимается почти всеми»**. Там же далее, в изложении современного состояния атомистической теории, у них говорится: «Атомистическая теория вошла в общее употребление... И в самом деле, правильность состава есть существеннейшее следствие положения, заключающегося в том, что процесс химического

---

* J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5-te Aufl., Dresden und Leipzig, Bd. I, 1843, S. 13.

** Бyфф, Копп, Цаминер, Теоретическая химия, пер. с нем., М., 1859, стр. 98.

соединения в определенных отношениях состоит во взаимном приложении атомов составных частей»*. — Известно также, что главное положение электрохимической теории состояло в том, что атомы, полюсы которых одарены разнородными электричествами, взаимно прикасаются различными полюсами, причем электричество их нейтрализуется. Одним словом, у дуалистов, при соединении как простых, так и сложных атомов в новую химическую частицу, мы везде находим прямое соприкосновение. Сообразно с этими понятиями и существование метамеров объяснялось, как мы видели, различной группировкой элементарных атомов в ближайшие составные части. Эти ближайшие составные части находятся в составе соединения совершенно готовыми, т. е. в том самом виде, в каком они при разложениях переходят в другие тела или выделяются в свободном состоянии, внутри же соединения сложные атомы прилегали к другим простым или сложным атомам; так, группа CO_2** в углекислом кали[20] CO_2KO есть та самая, которую мы знаем в свободном состоянии в газообразной угольной кислоте; точно так же и KO есть то самое вещество, которое в соединении с водой известно под названием едкого кали. Другой пример из органической химии еще яснее укажет, каким образом прежде представляли себе внутреннюю группировку атомов; в то же время из него мы увидим различие этого представления от ныне принимаемого. Дуалисты выражали алкоголь[21] $C_4H_5O.HO$ как гидрат окиси эфила. Ближайшие его составные части — окись эфила C_4H_5O и HO — вещества хорошо известные в отдельном виде; стоит только отнять воду из алкоголя, чтобы получить окись эфила, или эфир, который хотя и не может соединиться с водой и этим путем снова образовать алкоголь, но в составе последнего он находится уже совершенно образованным. При переходе алкоголя в уксуснокислый эфир $C_4H_3O_3.C_4H_5O$ та же группа окиси эфила переносится из соединения с водой в соединение с уксусной кислотой. Самое различие группировки атомов зависело от большей или меньшей силы притяжения между ними и

* Теор. химия, стр. 118.

** C = 6, O = 8.

обусловливалось различными влияниями, сущность которых ближе неизвестна.

Таким образом, выражение рациональной конституции, вызванное явлением изомерии, состояло в означении формулами того взаимного расположения элементарных и сложных атомов внутри частиц, от которого зависело различие свойств их. С точностью неизвестно, смотрел ли Берцелиус на свои формулы как на выражение группировки, остающейся для данного тела во всех случаях неизменною или изменяющейся, смотря по реакциям, которым вещество будет подвергнуто. Скорее можно полагать, что он держался первого взгляда, тогда как у новейших дуалистов, под влиянием учения Гергардта, преобладал второй. «Во всяком химическом разложении[22] равно важно как притяжение, которое действовало в самом соединении до разложения его, так и притяжение между атомами этого соединения и атомами разлагающего вещества; разложение зависит не только от притяжений, действующих внутри разлагаемого соединения, но также и от притяжений, действующих извне, и так как эти притяжения бывают различны при употреблении различных разлагающих веществ, то и могут получаться различные продукты разложения, элементарные же атомы разлагаемого соединения могут группироваться иначе, нежели как в соединении до его разложения». Продолжим далее эту выписку из теоретической химии Буффа, Коппа и Цаминера, чтобы показать, какой отпечаток положила типическая теория на понятие дуалистов о рациональных формулах. «Рациональная конституция химического соединения не есть нечто, что можно с определенностью доказать, но все основано на предположениях, достоинство которых зависит от того, в какой мере они соответствуют цели. Эти предположения должны по возможности просто представлять химическое отношение соединения; в соединениях с подобным химическим отношением они должны выражать и сходство рациональной конституции; они должны без натяжки объяснять явления образования и разложения соединений. Но эти явления не все приводят к одному и тому же предположению для рациональной конституции соединения. Смотря по тому,

принимаем ли мы за более важное то или другое явление образования или разложения, получаем различные результаты относительно того, какие группы атомов должно принимать за ближайшие составные части соединения. Смотря по тому, приписываем ли более важности тому или другому из химических свойств, мы можем между многими соединениями найти такое, которое химически сходно то с одним, то с другим, и таким образом придем к различным взглядам на то, каким из многих соединений должно приписать одинаковую рациональную конституцию. Воззрения на рациональную конституцию соединения могут изменяться по мере открытия для этого соединения новых явлений образования или разложения, по мере нахождения новых отношений между ним и другими веществами. Хотя мы видим, что часто были предлагаемы такие правила, которые несколько ограничивали выбор предположений для ближайших составных частей... Итак, отыскивание рациональной конституции химических соединений привело только к гипотезам, которые часто противоречат одна другой, но в отдельности каждая имеет свои основания. Насколько рациональные формулы необходимы для ясного уразумения химических отношений соединений, настолько они неопределенны во многих отношениях. Они не дают определенного понятия о том, каким образом атомы в соединениях сгруппированы в ближайшие составные части; ими выражаются только гипотезы, облегчающие нам уразумение химического отношения многочисленнейших и важнейших из наблюдаемых случаев. Они это объясняют или тем, что принимают за ближайшие составные части те группы атомов, которые при химических процессах по преимуществу остаются часто неизмененными, или тем, что сходство химического отношения многих соединений они объясняют выражением сходства в том, как принятые составные части сами составлены»*.

Очевидно, что здесь не только допускается возможность переменной группировки атомов в одном и том же соединении, под влиянием различных химических условий, но и самый взгляд на рациональ-

---

* Буфф, Копп, Цаминер, Теор. химия, стр. 249—251.

ные формулы значительно отличается от взгляда Берцелиуса, по понятиям которого формула должна представлять нечто неизменяющееся; между тем как в приведенном отрывке рациональные формулы принимаются почти в смысле Гергардта, т. е. как выражение наибольшего числа аналогий между веществами, и должны представлять собою главнейшие случаи разложения их. Они уже не указывают более на внутреннюю группировку атомов и потому могут по произволу изменяться. Чтобы принять эту цитату за подлинные слова Гергардта, в ней недостает только выражения: каждое тело может иметь несколько рациональных формул.

Таков был взгляд дуалистов и их новейших приверженцев на смысл рациональных формул. Что же касается типиков, то мы уже видели, каким образом унитарно-типическая теория отнеслась к вопросу о конституции. Совершенно противуположно дуалистам, она предала посмеянию попытки выразить формулой расположение атомов и отвергла предсуществование (préexistence) известных определенных групп внутри сложного тела.

Совершенно другое значение придает конституции и рациональным формулам Кольбе. «Между тем как так называемая теория типов, большую пользу которой я далек от мысли отрицать, оставила неприкосновенным вопрос об образовании и происхождении органических соединений, Кольбе противопоставил ей другую, которая пролила более света на происхождение безазотных органических веществ, нежели какая-либо иная, существующая в органической химии»*. Прибавим к этой характеристике, высказанной Либихом, слова самого Кольбе, сказанные им десять лет назад: «ближайшая и важнейшая задача органической химии состоит в исследовании рационального состава тел[23]. Прежде нежели будут достаточно определены ближайшие составные части соединений, невозможно

---

* J. Liebig, Ann., 1862, *121*, 164.

дальнейшее развитие науки»*. В этих словах заключается, можно сказать, сжатая характеристика цели и направления, которые принял Кольбе для разработки органической химии. Теория его, составлявшая прямое продолжение учения Берцелиуса, измененного в некоторых частях сообразно современным требованиям науки, долгое время не была оценена надлежащим образом. В то время как теория типов получила полное господство у огромного большинства химиков, взгляды Кольбе разделялись только небольшим числом его учеников. Проникнутая идеями Гергардта, новая школа смотрела с предубеждением на тех, которые не хотели признать типов и учения о химической частице. Она видела в них простых подражателей Берцелиуса с его дуалистическими и электрохимическими воззрениями, которые так блестяще были ею опровергнуты, и не замечала, что Кольбе принял многое из того, что в новом учении было неоспоримым выражением фактов. Так, например, атомность служит для него, как и для позднейших типиков, одним из главных исходных пунктов при рассуждении о конституции вещества. Кажется, противники Кольбе недостаточно ясно понимали, в чем собственно состоят его рассуждения о конституции, и до последнего времени думали, что, подобно прежним атомистам, он хочет определять относительное положение атомов в пространстве, занимаемом телом. А между тем Кольбе прямо говорит, что наши исследования конституции тел никогда не дадут возможность определить, каким образом атомы налегают один на другой, но мы можем распознавать значение, которое имеют отдельные элементы и группы во взаимной их связи и зависимости**. Только в самое последнее время взгляды его на конституцию, хотя с некоторыми изменениями в частностях, начинают усваиваться другими. При этом нельзя не заметить, как нередко чувство авторского самолюбия мешает признанию преимуществ теории Кольбе; иногда случается также, что кто-либо из химиков развивает какой-нибудь взгляд под видом но-

* H. Kolbe, Lehrb., I, S. 13.
** Ib.

вого, между тем как он уже давно был высказан Кольбе. Вообще справедливость требует признать, что многое из того, что в настоящее время приобретает более и более значения, было высказано более или менее подробно у Кольбе гораздо прежде, так что он по праву заслуживает названия основателя того современного направления химии, которое ставит на первом плане изучение конституции вещества. В какой степени близки идеи многих современных химиков с теми, которые защищает Кольбе, отчасти было уже указано Бутлеровым* и Эрленмейером**. Изложение различных теоретических взглядов представит для этого еще новые доказательства. Теперь теорию конституции Кольбе, в главных ее основаниях, отрицают только те, которые по неосновательному предубеждению не хотят ближе познакомиться с нею или же продолжают слепо придерживаться учения Гергардта и, заботясь более о внешней стороне науки, не обращают внимания на внутренние причины, обусловливающие те или другие свойства химических веществ.

Принимая, что химические формулы должны выражать конституцию вещества, Кольбе, как мы видели, не допускает, однако, возможности с помощью реакций судить об относительном расположении атомов; формулы его должны выражать только взаимные функции между отдельными атомами или группами атомов, «настоящие точки приложения силы химического сродства»***, и потому для каждого тела может быть только одна рациональная формула. Для Кольбе формулы могут изменяться, но только в смысле совершенствования, так что новая формула, составленная на основании последних наблюдений, должна исключать прежнюю и оставаться единственною для данного тела до тех пор, пока дальнейшие исследования не приведут к новому изменению ее. Эту изменяемость формул приверженцы типической теории ставили иногда в упрек Кольбе как непоследовательность. Каким образом, говорили они, Кольбе отрицает возможность существования нескольких рацио-

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1863, *6*, 500[24].
** E. Erlenmeyer, ib., 728.
*** Lehrb., I, S. 13.

нальных формул для каждого вещества, когда сам он изменяет свои формулы вследствие одного сделанного им открытия нового происхождения или разложения вещества. Но после вышесказанного очевидна разница между тем, как принимает изменяемость формул Кольбе и как думали об этом типики, допускавшие одновременное существование нескольких рациональных формул для одного и того же тела. Отрицать же возможность изменения формул вообще — значило бы не признавать дальнейшего совершенствования наших знаний по части внутреннего взаимнодействия элементов, которые составляют химическую частицу.

Первоначально взгляд Кольбе на конституцию выразился в новых парных радикалах, которые он принял для одноосновных кислот[25]; впоследствии он распространил его и на алкоголи. В то время понятие об атомности элементов и радикалов еще не было достаточно выработано, а потому Кольбе основывал свои рациональные формулы главным образом на метаморфозах тел. Впоследствии, когда им была принята за основание атомность углерода, некоторые формулы пришлось изменить, тем более что новейшие исследования обогатили органическую химию многими новыми фактами. Но изменения эти были не таковы, чтобы вместе с ними изменился и весь строй его системы; скорее можно сказать, что они составляли дальнейшее развитие его теории, сообразное с новыми приобретениями науки.

Оставляя в стороне историческую последовательность развития теории Кольбе, я вкратце изложу только те из ее последних результатов, которые стоят в непосредственной связи с изомерией.

Если карбонил C_2 в угольной кислоте насыщает 4 пая кислорода[26], то в этом соединении его можно считать за четырехатомный радикал, тогда как в свой черед для насыщения каждого пая кислорода требуется один пай водорода, который принят за единицу атомности; иначе сказать, C_2 равносилен по количеству химического действия 4 паям водорода и может замещать его в других соединениях, сохраняя тот характер атомности, который ему свойствен в угольной кислоте. Но, кроме способности карбонила связывать четыре одно-

атомных элемента или радикала, он может еще являться двуатомным, например в C_2O_2; при этом подобно тому, как карбонил угольной кислоты заменяет четыре одноатомных пая, карбонил окиси углерода, удерживая двуатомный характер, может замещать и связывать два одноатомных пая или радикала*. Основываясь на этом, можно для всех тех случаев, где связующим элементом является четырехатомный карбонил, принять за тип угольную кислоту. Она представляет вещество, наиболее распространенное и притом такое, где вполне выражена высшая атомность карбонила. Принимая во внимание, что в растительном царстве, неизвестным еще для нас химико-физиологическим процессом, превращения угольной кислоты служат источником самых разнообразных и многочисленных продуктов, можно себе представить, что все органические вещества происходят из угольной кислоты замещением в ней всего или части кислорода другими элементами или органическими радикалами; таким образом, на стороне угольной кислоты как типа является еще то преимущество, что с помощью ее выражается более или менее вероятная генеалогия веществ. Теряя два пая кислорода, C_2O_4 переходит в C_2O_2, которая, таким образом, получает способность дополнять недостающие в ней для совершенного насыщения C_2 два пая кислорода двумя какими-либо одноатомными паями и радикалами; но содержась как двуатомный радикал, окись углерода может в то же время служить типом для других подобных ей радикалов, например эфилена. Этот последний можно представить как окись углерода, которой один пай кислорода замещен мефилом, другой же водородом $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2$ **. Вообще атомность радикала определяется числом одноатомных паев, недостающих для возвращения к первоначальному типу; так, если эфилен, который двуатомен по отношению к типу угольной кислоты, потеряет один пай водорода, то становится трехатомным по отношению к угольной кислоте и одноатомным по отношению к окиси углерода и т. д.

* Lehrb., I, S. 740.

** Lehrb., I, S. 738, 1026.

Изучение свойств как самой угольной кислоты, так и ее производных приводит к заключению, что не все четыре пая кислорода, содержащиеся в ней, имеют одинаковое значение; должно предположить, что по крайней мере две пары паев различны между собою*. Чтобы выразить это различие, Кольбе пишет свой тип $[C_2O_2]\,O_2$, отличая паи кислорода названием внутрирадикального и внерадикального, и смотря по тому, в которой из двух пар происходит замещение, получаются различные изомерные вещества:

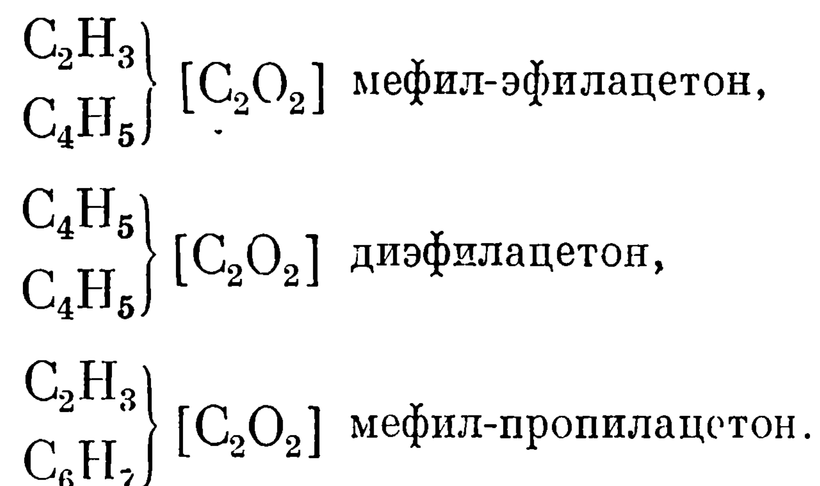


$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] \text{ альдегид} \qquad O_2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2\right] \text{окись эфилена.}$$

Тип угольной кислоты служит Кольбе для объяснения происхождения и конституции всех органических кислот с тем только различием, что он берет удвоенный и утроенный тип для кислот двуосновных и трехосновных. Замещая один пай внерадикального кислорода водородом или гомологичным ему алкогольным радикалом, получаем кислоты одноосновные жирного ряда, первым членом которого является муравейная кислота $HO.H[C_2O_2]O$. Возьмем, например, радикалы мефил и эфил, то будем иметь $HO.C_2H_3[C_2O_2]O$ — уксусную кислоту, $HO.C_4H_5[C_2O_2]O$ — пропионовую кислоту. Если замещаются оба внерадикальные кислорода электроположительными радикалами и элементами, то происходят альдегиды и кетоны; так, если на место одного пая становится мефил, а на место другого водород, то образуется альдегид $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Содержание такого пая водорода, принадлежащего карбонилу типа, составляет характеристический признак для альдегидов. При замещении водорода новым алкогольным радикалом альдегид переходит в кетон $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$. Таким образом, происхождение гомологичных альдегидов объясняется очень просто, если вместо мефила будем брать различные его гомологи. Точно так же понятно образование раз-

* Lehrb., I, S. 24, 1026; II, S. 1.

личных кетонов при различии электроположительных радикалов, замещающих оба внерадикальные кислорода*:

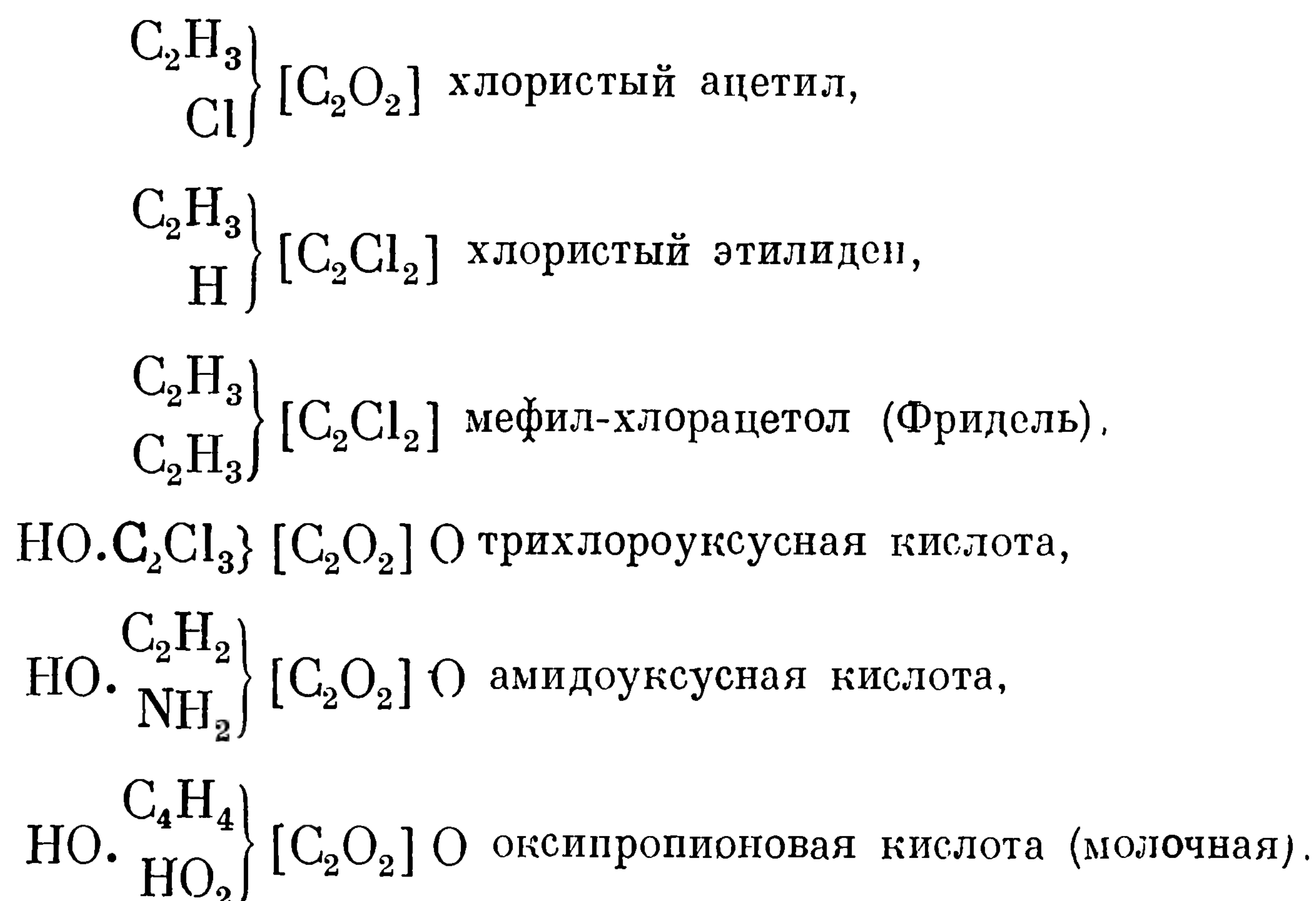


$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ мефил-эфилацетон,

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ диэфилацетон,

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ мефил-пропилацетон.

Формулы жирных кислот, альдегидов и кетонов служат основанием для объяснения конституции множества других примыкающих к ним органических соединений. Все производные этих веществ получают свои рациональные формулы, как скоро мы сравним их с формулами тех соединений, из которых они произошли, как показывают следующие примеры:



$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ хлористый ацетил,

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$ хлористый этилиден,

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2Cl_2]$ мефил-хлорацетол (Фридель),

$HO.C_2Cl_3\}[C_2O_2]O$ трихлороуксусная кислота,

$HO.\left.\begin{matrix}C_2H_2\\NH_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ амидоуксусная кислота,

$HO.\left.\begin{matrix}C_4H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ оксипропионовая кислота (молочная).

---

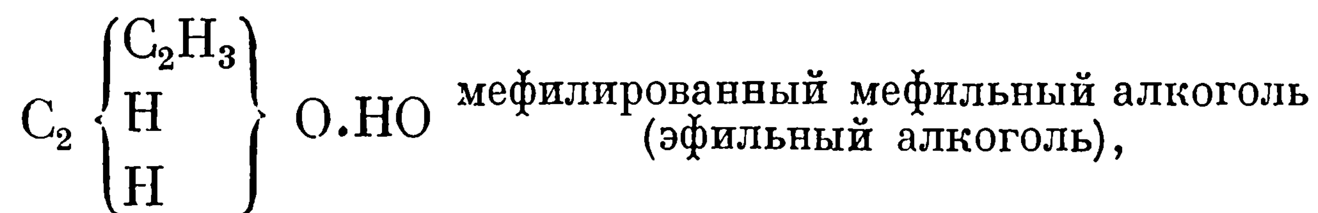
* Lehrb., I, S. 759.

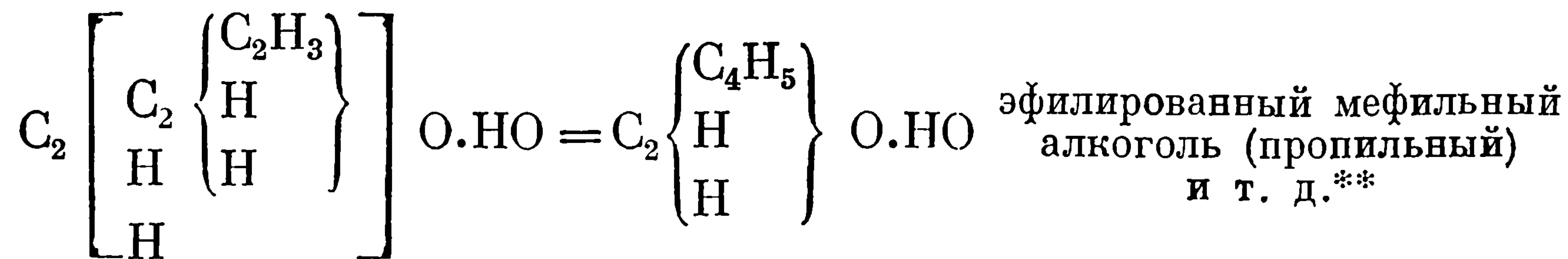
В то же время рациональные формулы кетонов и альдегидов объясняют конституцию различных относящихся сюда изомеров, как в приведенном примере диэфил-ацетона и мефил-пропилацетона.

Конституция алкоголей, которая была выработана Кольбе в самое новейшее время, представляет, однако, не более как развитие еще ранее высказанного им взгляда*. Здесь мы встречаем чрезвычайно интересное объяснение изомерии некоторых алкоголей. Способ, который для этого употребляет Кольбе, не только удобен для объяснения главных превращений изомеров, уже известных, но предсказывает бесчисленное множество новых изомерных веществ, и притом с определенным до известной степени характером. Немногие работы, которые были сделаны в этом направлении, более и более доказывают, что формулы Кольбе вместе с другими, им подобными, вернее прочих выражают то, что мы знаем о взаимнодействии элементов в частице. Для того чтобы получить рациональные формулы алкоголей, он не пользуется типом угольной кислоты, а производит их от простейшего представителя этого рода соединений — алкоголя мефильного.

Для гомологичного ряда обыкновенных алкоголей Кольбе дает следующую конституцию:

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$$ мефильный алкоголь,



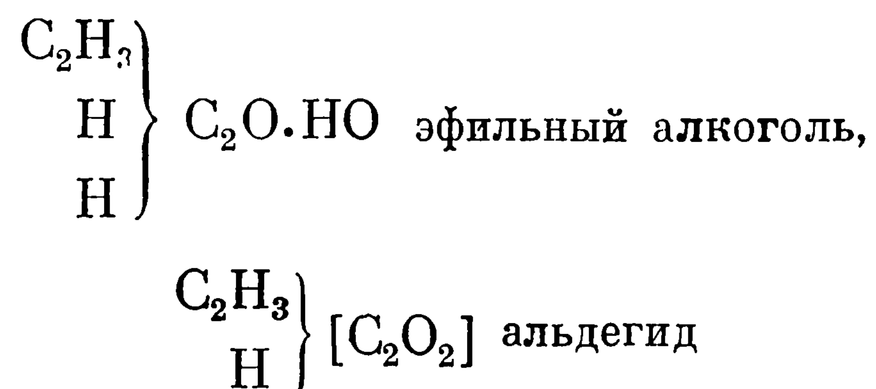


---

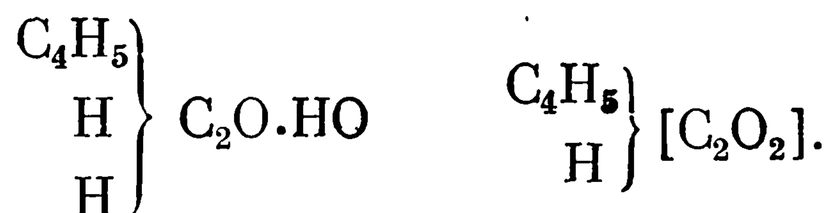
* Lehrb., I, S. 569.

** H. Kolbe, Z. f. Ch., 1864, 7, 30.

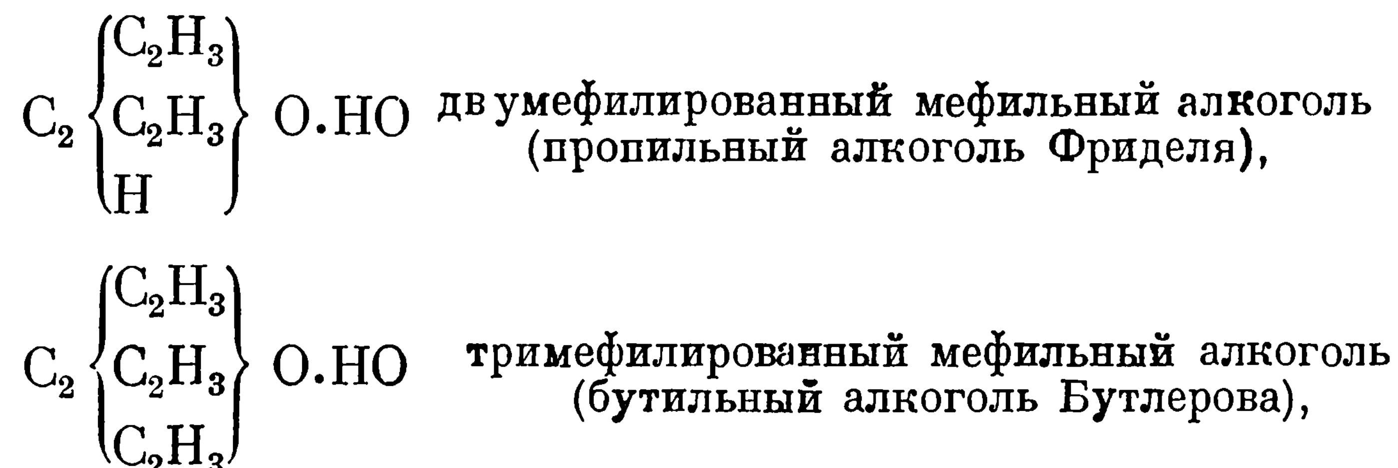
Образование алкоголей, как видно из этого, происходит замещением одного пая водорода в мефиле алкогольным радикалом того же гомологичного ряда; притом, если сравним их с типом угольной кислоты и обратим внимание на образование альдегидов, то увидим, что замещаются преимущественно единицы сродства, принадлежащие внутрирадикальному кислороду. Процесс образования уксусного альдегида, например, состоит в замещении пая водорода, соединенного с карбонилом, паем кислорода, причем получается пара внутрирадикального кислорода:



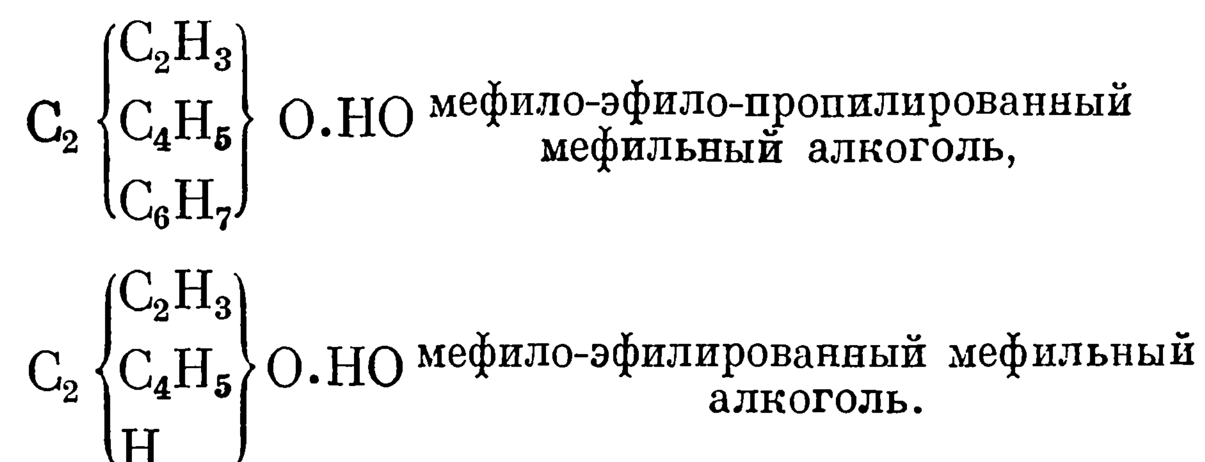
Точно так же и для пропильного альдегида:



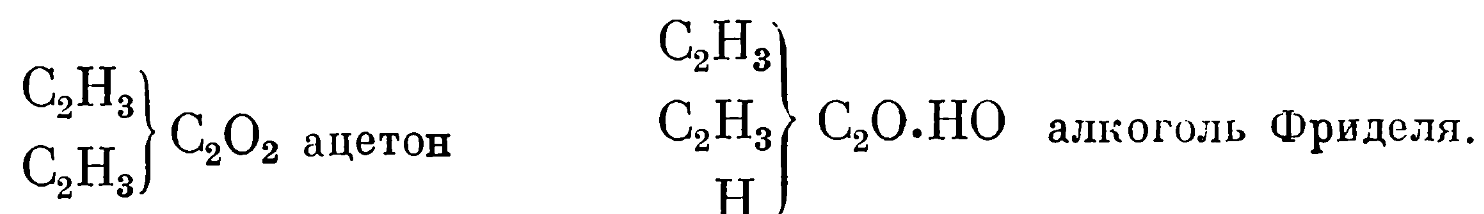
Параллельно с этим рядом алкоголей существуют еще два ряда псевдоалкоголей или изоалкоголей. Они происходят замещением остальных паев водорода в мефиле мефилом или другим обыкновенным алкогольным радикалом*:



* Ib.

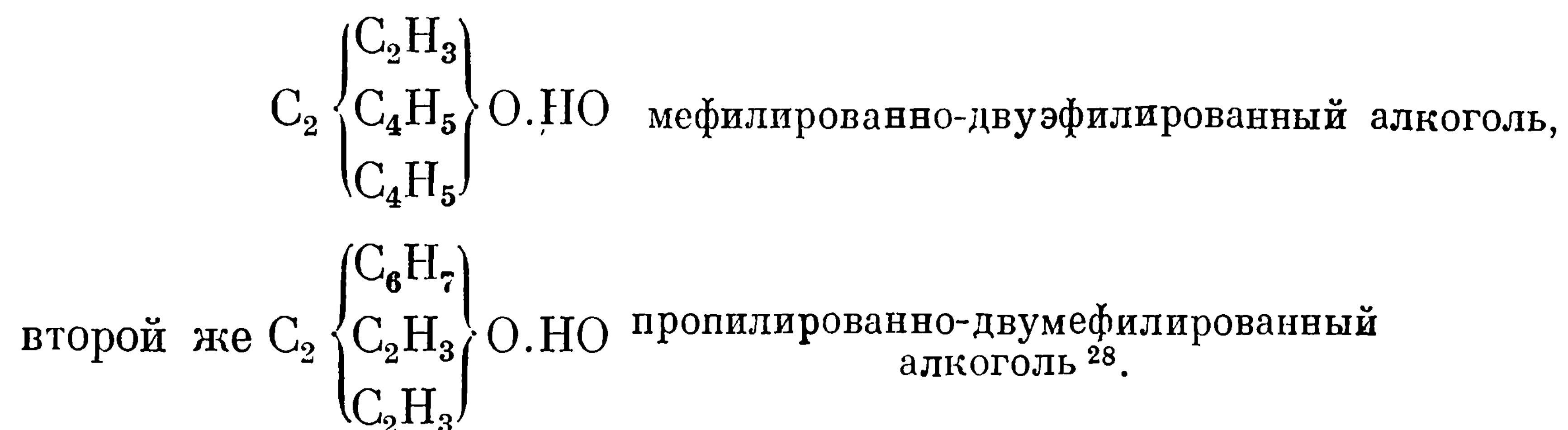


Все эти алкоголи должны отличаться от обыкновенных тем, что при окислении не дают соответствующих альдегидов и кислот. — Недавно Фридель, действуя амальгамой натрия на ацетон, получил $C_6H_8O_2$. Тело это с иодистым фосфором давало C_6H_7J, с уксусной кислотой — эфир того же радикала C_6H_7; одним словом, во всех испытанных реакциях содержалось совершенно аналогично алкоголям. Основываясь на этих свойствах, Фридель принял его за алкоголь, изомерный пропильному. Кольбе, не отрицая его до известной степени алкогольного характера, дал ему формулу, которая указывала на отношения этого алкоголя к ацетону и обыкновенному пропильному алкоголю:



Руководясь своей теорией конституции, он предсказывал, что новый алкоголь при окислении не даст соответствующего альдегида, а изомерный ему ацетон. Впоследствии это подтвердилось прямым опытом. — В прошедшем году Бутлеров, реагируя цинкмефилом на хлористый ацетил, получил кристаллическое вещество, содержащее цинк и хлор. С водой оно разлагается и дает тело с эмпирической формулой бутильного алкоголя. Алкогольный характер его выражается в образовании галоидного производного C_8H_9Cl; металлический натрий дает алкоголят, который при разложении водой снова превращается в алкоголь. Он резко отличается по физическим свойствам от бутильного алкоголя, исследованного Шансе-

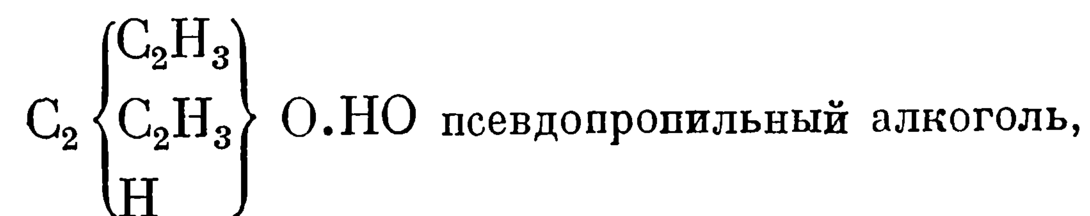
лем, и Бутлеров назвал его тримефилированным мефильным алкоголем. Подобно тому как хлористый ацетил и цинк-мефил образуют тримефилированный алкоголь, цинк-эфил с хлористым ацетилом могут давать начало новому изомеру, содержащему двенадцать паев углерода. Далее, та же реакция может повторяться для каждого кислотного радикала с каждым алкогольным радикалом, и таким образом является возможность существования целого ряда изомерных алкоголей, представляющих мефильный, в котором все три водорода карбонила замещены алкогольными радикалами, словом, получается такой ряд, который Бутлеров назвал третичными псевдоалкоголями[27]. Благодаря исследованиям его мы имеем уже, кроме третичного псевдобутильного, два псевдогексильных алкоголя. Один из них получается из хлористого ацетила и цинк-эфила, а другой из хлористого бутирила и цинк-мефила. Следовательно, первый будет

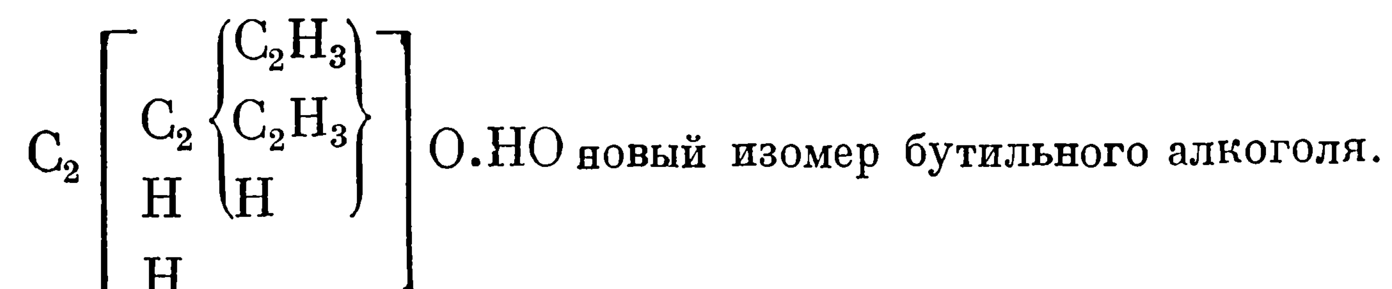


$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O.HO$$ мефилированно-двуэфилированный алкоголь,

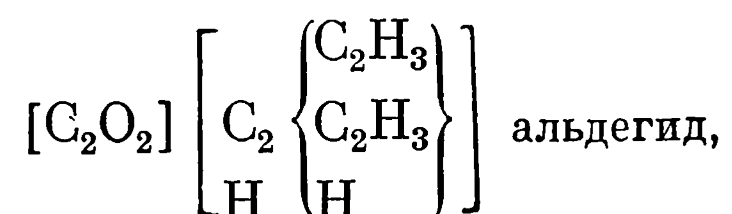
второй же $$C_2\left\{\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O.HO$$ пропилированно-двумефилированный алкоголь [28].

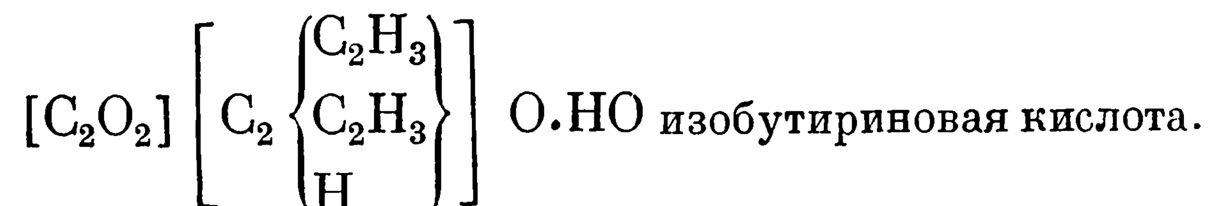
Приведенные алкоголи и им подобные изомерны с настоящими, которые при окислении переходят в альдегиды и кислоты. Изомерия их основывается на изомерии радикалов, как это ясно видно из сравнения формул, выражающих их конституцию. Кольбе думает, что каждый из этих псевдоалкогольных радикалов может в свою очередь замещать один пай водорода в мефиле, подобно тому как мы это видели при образовании настоящих гомологов эфильного алкоголя. Происшедшие этим путем алкоголи, имея два пая водорода незамещенного, могут, подобно обыкновенным, давать альдегиды и кислоты; следовательно, еще менее будут разниться от известных до сих пор алкоголей, чем предыдущие:



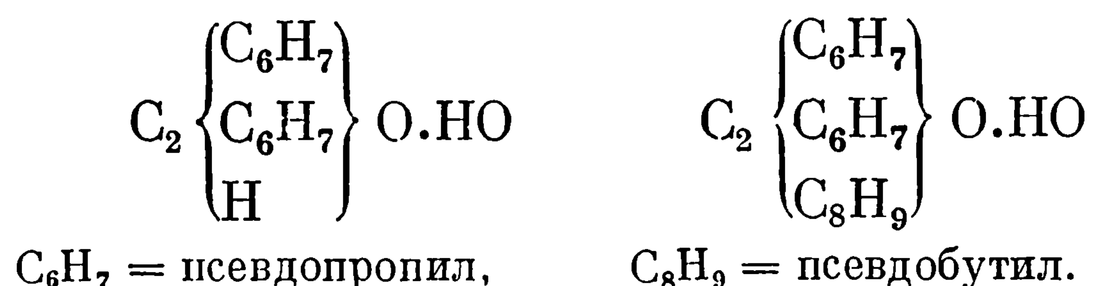


Окислением из этого последнего произойдут альдегид и кислота:





Но, кроме того, замещение может идти далее, т. е. псевдоалкогольные радикалы могут становиться на место второго и третьего пая водорода в мефиле, и тогда получатся аналоги двумефилированного и тримефилированного мефильного алкоголя:



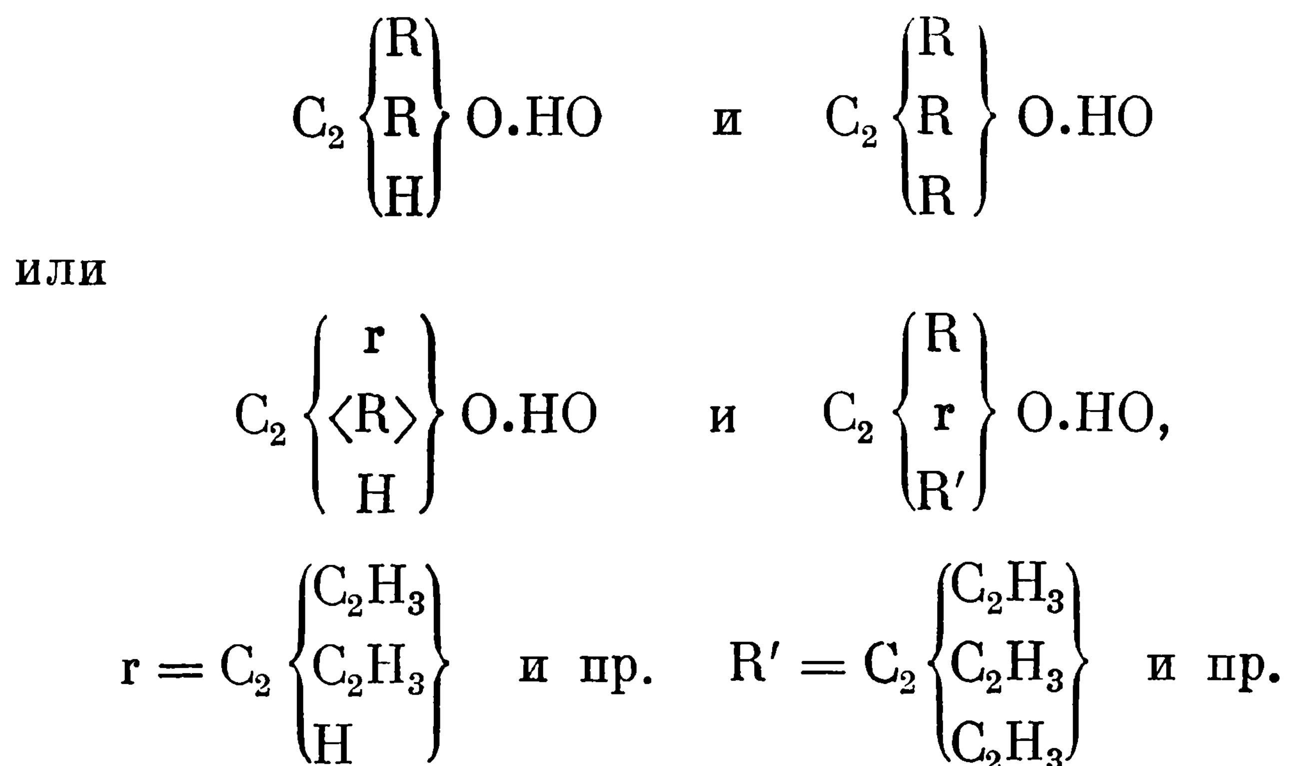
Если представим себе еще, что водороды в мефиле будут замещаться частию обыкновенными, частию псевдорадикалами, то можно себе вообразить, как велико будет число изомерных алкоголей *. Из всего сказанного о конституции их можно сделать следующий вывод.

* Ib.

По Кольбе, возможно существование трех родов изомерных алкоголей. Первый род 1) составят гомологичные алкоголи, соответствующие жирным кислотам и происходящие замещением одного пая водорода в мефильном алкоголе алкогольным радикалом того же гомологичного ряда. Общая формула их $C_2\left\{\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$, где

$R = C_2H_3$, C_4H_5, C_6H_7 и т. д.
мефил эфил пропил[1]

Второй род 2) псевдоалкоголи, происходящие из мефильного замещением двух или трех карбониловых водородов радикалами предыдущего алкогольного ряда или изоалкоголей по одной из следующих формул:



$$C_2\left\{\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}O.HO \quad \text{и} \quad C_2\left\{\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\right\}O.HO$$

или

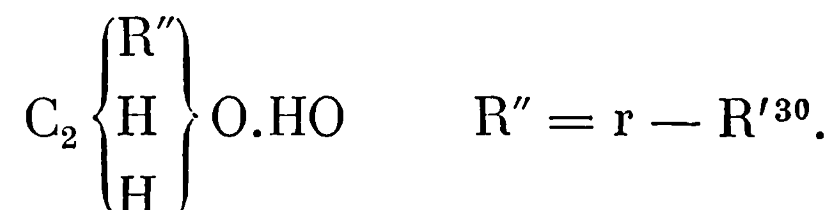
$$C_2\left\{\begin{matrix}r\\\langle R\rangle\\H\end{matrix}\right\}O.HO \quad \text{и} \quad C_2\left\{\begin{matrix}R\\r\\R'\end{matrix}\right\}O.HO,$$

$$r = C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} \text{ и пр.} \quad R' = C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ и пр.}$$

Сюда относятся двумефилированный алкоголь Фриделя и тримефилированный Бутлерова. Эти алкоголи должны быть лишены способности переходить в альдегиды и кислоты, но в то же время, судя по псевдопропильному алкоголю, могут образовать производные, происходящие замещением водорода воды или группы перекиси водорода[29] HO_2 элементами или сложными одноатомными группами. Они до известной степени подобны алкоголям первого рода и

по своему характеру справедливо могут назваться псевдоалкоголями.

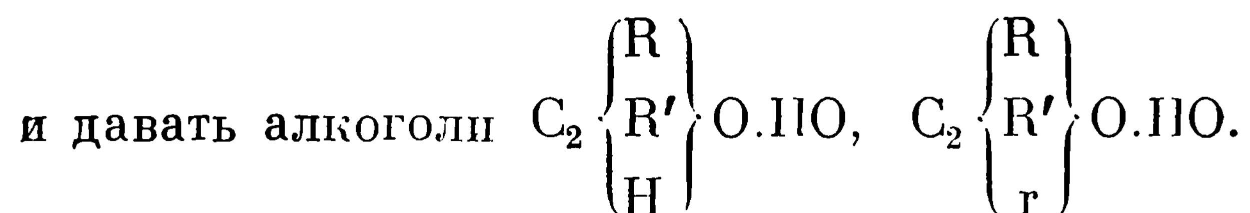
Наконец, третий род 3) будут представлять алкоголи, переходящие при окислении в альдегиды и кислоты. Они образуются замещением только одного пая водорода в мефиле радикалом r или R′:



$$C_2\left\{\begin{matrix}R''\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO \qquad R'' = r - R'^{30}.$$

Их можно назвать изоалкоголями.

Два последние рода очевидно могут образовать несколько изомерных гомологичных рядов, которые будут различаться по своим первичным радикалам. Так, алкоголи второго рода могут содержать, кроме радикала R, радикалы r и R′; кроме того, радикалы различного характера могут замещать одновременно водород в мефиле

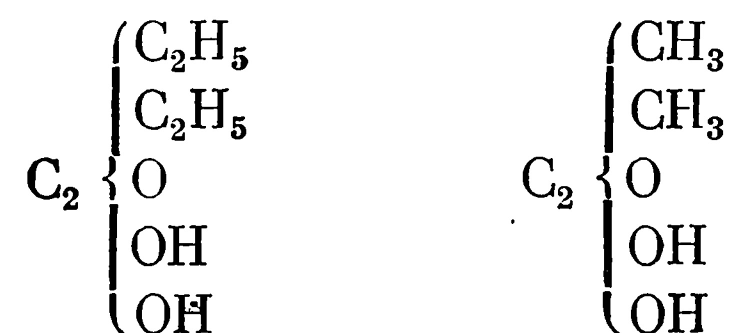


и давать алкоголи $C_2\left\{\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}O.HO,\ C_2\left\{\begin{matrix}R\\R'\\r\end{matrix}\right\}O.HO.$

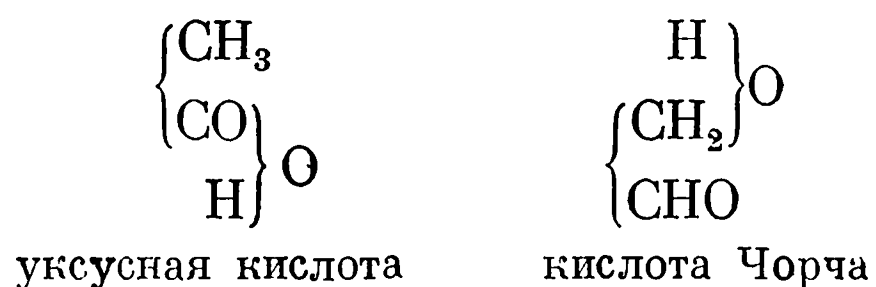
Рассматривая предыдущие формулы изомерных алкоголей и кислот и припомнив характеристику альдегидов, видим, что необходимым условием перехода алкоголя в кислоту и альдегид Кольбе считает присутствие двух паев водорода, соединенных с карбонилом; в то же время карбонил соединен своей последней единицей сродства с одним паем кислорода*[31]. Хотя процесс окисления псевдопропильного алкоголя состоит в том же, как и переход пропильного алкоголя в пропионовый альдегид, т. е. замещается пай водорода карбонила кислородом и получается пара внутрирадикального кислорода, но продуктом окисления является ацетон. Последний отличается от альдегида тем, что не содержит пая водорода, необходимого для перехода в кислоту. Из формул же кислот одноосновных вытекает следующая характеристика: все три пая кислорода одноосновной кис-

* Lehrb., I, S. 569.

лоты соединены с карбонилом, т. е. принадлежат одному удвоенному паю углерода. Выражая то же самое более употребительным химическим языком, мы должны сказать: кислота должна содержать водяной остаток, связанный непосредственно с окисленным углеродом C_2O_2. Это понятие об одноосновных кислотах находим у многих химиков, но, к сожалению, встречаются нередко формулы, которые не дают никакого понятия о конституции кислот. Так, Франкланд следующим образом изображает свою лейциновую кислоту и другую, полученную им подобным же способом[32] при замене цинкэфила цинк-мефилом:



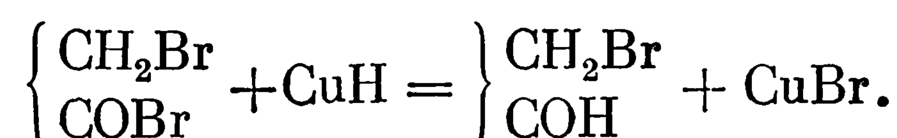
Здесь мы видим не более как пример подведения формул под тип C_2H_6. Но, выражая насыщенность шестиатомной группы C_2, они не дают ни малейшего понятия, каким образом элементы и радикалы распределены между сродством каждого атома углерода. — Есть также намеки на то, что кислоты могут иметь еще другую формулу. Так, Бутлеров, принимая вообще конституцию кислот в том же виде, как и Кольбе, по поводу кислоты Чорча выразил предположение*, что строение ее разнится от уксусной кислоты таким образом:



Делая из последних формул общий вывод, можно, следовательно, выразиться так: кислотные свойства одноосновных кислот зависят только от двух эквивалентов кислорода, соединенных с одним

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1864, 7, 401[33].

атомом углерода С, между тем как водяной остаток может быть соединен или с группой окисленного углерода, или же с другой углеродной группой, не содержащей кислорода. В настоящее время трудно еще сказать, насколько такое предположение справедливо. Чтобы поверить его прямым опытом, мною предпринято было исследование действия водородистой меди на бромистый обромленный ацетил. Ожидалась следующая реакция:



$$\left\{\begin{matrix} CH_2Br \\ COBr \end{matrix}\right. + CuH = \left.\begin{matrix} CH_2Br \\ COH \end{matrix}\right\} + CuBr.$$

Происшедшее таким образом тело должно бы представлять обромленный альдегид. При обработке его окисью серебра предполагалось заместить бром водяным остатком. Новое соединение $\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \\ COH \end{matrix}\right.$ должно быть изомерно с уксусной кислотой и относиться к глико⟨ло⟩вой кислоте так, как альдегид относится к уксусной. Изучение такого соединения представляло большой интерес по отношению к изомерии и химическому строению; к сожалению, мои опыты не дали никаких положительных результатов.

Изложенный здесь взгляд Кольбе на конституцию одноатомных алкоголей и одноосновных кислот составляет сущность его теории конституции вообще. Если к этому прибавить еще многоатомные алкоголи, многоосновные и многоатомные кислоты, то получим довольно полную картину конституции большинства безазотистых органических веществ, т. е. тех, где изомерия в тесном смысле представляет наиболее обыкновенный случай. Теперь следовало бы перейти к другим теориям, но, прежде чем я буду излагать отношения их к изомерии, считаю нелишним обратить внимание на те пункты, где система Кольбе совершенно расходится с другими. Это тем более необходимо, что, указав достоинства ее, нужно указать и слабые стороны, без чего невозможно составить понятие об относительном достоинстве того или другого из господствующих ныне взглядов.

Отдавая полную справедливость преимуществу теории Кольбе перед учением типиков, нельзя, однако, не пожелать, чтобы он усвоил некоторые выработанные ими законы в том виде, в каком их принимают последователи этой школы, т. е. имеющими только относительное значение. Взглянем же, на какие основания опираются те особенности, за которые так упорно держится Кольбе. Мы увидим, с тою ли строгостью и скептицизмом относится он к законам своей теории, с какой критикует выводы школы Гергардта*.

Закон объемов Кольбе отвергает, как не представляющий достаточной для себя гарантии, по случаю многих исключений.— Совершенно справедливо стремление избегать по возможности такие законы, которые в основании имеют гипотезу и, кроме того, не прилагаются ко всем тем случаям, где они могли бы прилагаться Но раз принявши такое правило, следует держаться его во всех подобных случаях; неужели же электрохимическая гипотеза и дуалистические формулы заслуживают с фактической стороны более доверия? Многочисленные наблюдения показывают, что в большинстве случаев, если вещество может переходить в газообразное состояние, то частица его занимает вдвое больший объем, чем пай водорода. Те вещества, которые являются исключением из этого правила, составляют известный, определенный класс химических соединений. Сюда принадлежат главным образом соединения типа хлористого аммония и его аналогов; напротив, нет ни одного соединения из класса летучих кислот, их ангидридов, алкоголей, эфиров, углеводородов, для которых бы это правило не оправдывалось. Для всех последних тел закон двуобъемности, кроме того, вполне подтверждается химическими реакциями. Ничто не мешает, таким образом, принять его в этом ограниченном[34] приложении, в круге соединений, для которых он имеет значение положительного закона, и установить однообразную величину частицы для всех аналогичных тел. Между тем Кольбе продолжает употреблять для

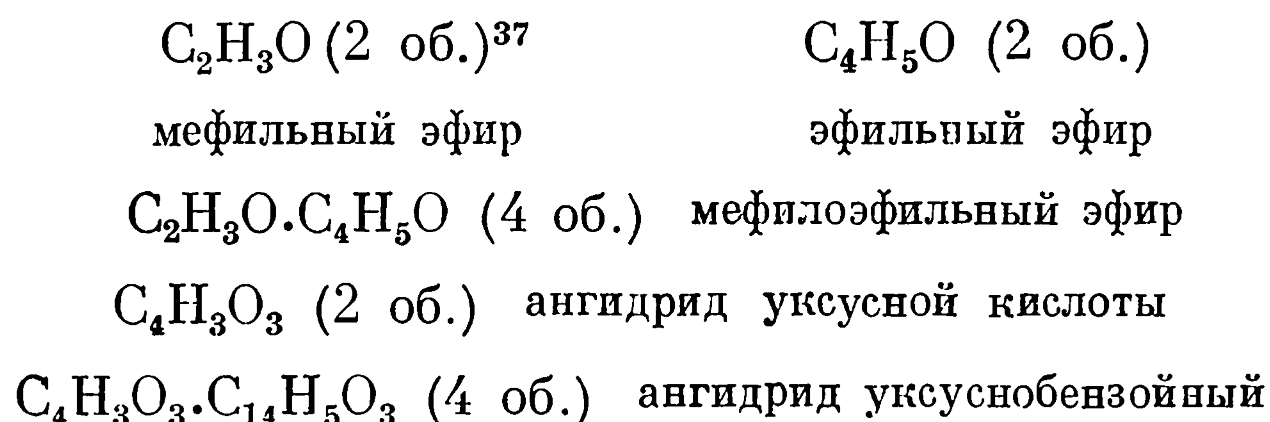
* H. Kolbe, Ann., 1860, *113*, 293; Lehrb., I, S. 13, 49.

некоторых соединений те же формулы, которыми пользовался еще Берцелиус. На чем же основывает он употребление дуалистических формул, представляющих, например, алкоголь как гидрат окиси эфила[35] $C_4H_5O.HO$ и уксусную кислоту гидратом окиси ацетила $C_4H_3O_3.HO$? Ответ на это находим в его рассуждении о рациональном составе органических соединений*, сущность которого заключается в следующем: так как органические соединения, вследствие подвижности своих атомов и трудности составить их из веществ, на которые они раз уже были разложены, представляют значительные препятствия к суждению о их ближайших составных частях, то необходимо руководиться при этом теми данными, которые предлагает нам неорганическая химия. Так, мы видим, что сернокислое кали разлагается гальваническим током на кали и серную кислоту, из которых оно снова может быть составлено; этого достаточно, чтобы допустить в нем существование ближайших составных частей KO и SO_3. Уксуснокислое кали хотя и не представляет такого же случая разложения, но аналогия его с сернокислым кали не подлежит никакому сомнению, а потому необходимо допустить в нем подобную же группировку $KO.C_4H_3O_3$. Такого же рода соображения заставляют признать аналогию алкоголя $C_4H_5O.HO$ с гидратом окиси калия KO.HO и C_4H_5O окиси эфила (эфира) с окисью калия KO.

Едва ли нужно указывать на несостоятельность таких доводов, особенно после того как Лоран положительным образом доказал ложность толкования[36] разложения солей гальваническим током. Слова Берцелиуса, что при исследовании органических соединений нужно руководиться данными, выработанными неорганической химией, которые Кольбе в своем учебнике ставит как основную руководящую идею, могли применяться с пользой только в то время, когда еще органическая химия была в зародыше. Идея Берцелиуса утратила свое значение еще при жизни знаменитого химика; с тех пор химия углеродистых соединений сделала такие громадные ус-

* Lehrb., I, S. 14.

пехи, что законы, выработанные ею, с пользою служат для развития самой неорганической химии. Несмотря на некоторую аналогию органических радикалов с элементами, принимать их в настоящее время в смысле Берцелиуса, как это делает Кольбе, было бы заблуждением. Это значит натягивать факты на заранее составленный взгляд и не обращать внимания на явные противоречия. Так, мы находим у него до сих пор различные частичные формулы простых и смешанных эфиров, простых и смешанных ангидридов одноосновных кислот.



C_2H_3O (2 об.)[37] — мефильный эфир; C_4H_5O (2 об.) — эфильный эфир

$C_2H_3O.C_4H_5O$ (4 об.) мефилоэфильный эфир

$C_4H_3O_3$ (2 об.) ангидрид уксусной кислоты

$C_4H_3O_3.C_{14}H_5O_3$ (4 об.) ангидрид уксуснобензойный

Для него свободные алкогольные радикалы все еще C_2H_3, C_4H_5 и т. д., несмотря на точки кипения, не отвечающие закону гомологии, и их происхождения, заставляющие принять для них удвоенную частицу; в этом виде формулы алкогольных радикалов даже противоречат атомности углерода. Кольбе вооружается против Гергардта за его ferrum и ferricum[38], а между тем на 30 стр. 1-го тома его учебника встречаем рассуждение по поводу замещения хлора водородом и обратно, очень похожее на то, как Гергардт объяснял различие между Fe и fe. Стараясь объяснить этот факт, противоречащий электрохимической теории, Кольбе считает возможным допустить, что водород in statu nascenti[39] обладает противоположными свойствами, чем водород свободный: он становится электроотрицательнее. Точно так же и хлор при замещении водорода имеет другие электрические свойства, сравнительно с хлором свободным. Этим путем он хочет показать, почему хлор, замещая водород в уксусной кислоте и анилине, не изменяет их первоначальных свойств.

Обратимся теперь к тем паям, которых держится Кольбе. Этот отличительный пункт его системы составляет один из главных поводов, почему его учение о конституции не находило того приложения, какое оно заслуживало. Для Кольбе не существует различия между эквивалентом, атомом и частицей, и он одинаково означает O=8, C=6 как в свободном состоянии, так и в соединении. Начнем с углерода.

Известно, что главным поводом к удвоению прежнего пая углерода послужил тот факт, что во всех своих соединениях углерод встречается не иначе, как в парном числе атомов. Сам Кольбе не отвергает этого, что доказывает принимаемая им четырехатомность карбонила и двуосновная угольная кислота; кроме того, во всех формулах органических соединений у него не встречаем менее C_2. Эрленмейер в своем объяснении теории Кольбе * говорит: «Касательно углерода, составляющего основания всей его теории, можно согласиться, что Кольбе имеет некоторое право считать атом C = 6, так как C = 12 не составляет еще абсолютно доказанного факта». Признавая вполне справедливость последнего замечания, нельзя, однако, находить основательным мнение, которое удерживается только вследствие излишней приверженности к старине. Хотя вес атома углерода C = 12, принятый ныне, подобно атомам других элементов, не выражает абсолютной истины, но он основывается на гораздо большей массе фактов в сравнении с прежним, для определения которого служили преимущественно его простейшие неорганические соединения. Представим себе, что требуется узнать вес атома углерода, который оставался до сего времени как бы не определенным, то едва ли можно сомневаться, что, пользуясь современными данными, кто-либо усомнится принять его = 12. Вероятно, всякий будет поставлен в очень затруднительное положение, если придется отвечать на вопрос: что же заставляет Кольбе принимать прежний пай углерода? Впрочем, можно сказать, что он только по идее считает C = 6, в сущности же, подобно большинству

* E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1863, *6*, 732.

химиков, принимает его = 12. Притом сомнительно, что половинный пай углерода составляет такую неотъемлемую принадлежность теории Кольбе, как думает Эрленмейер (вероятно, и сам Кольбе), потому что все выводы его проистекают из четырехатомного C_2, т. е. C = 12; так что со стороны может показаться, будто весь спор из-за того, что один называет карбонилом то, что другие паем.

Относительно атома кислорода должны быть другие соображения. Здесь уже нельзя опереться на прежний пай, потому что Берцелиус принимал вес атома кислорода вдвое более, по отношению к 2H = 1 [40]. Но аргументом, подкрепляющим некоторым образом Кольбе, являются кристаллические соединения с 1, 3, 5 и т. д. атомами кристаллизационной воды HO. Эти случаи необъяснимы по унитарной теории без особенной гипотезы и дают действительно некоторое право говорить, что O = 8 не всегда входит в четном числе паев. Чтобы понять, почему на одну частицу соли содержится иногда $1^1/_2$, $2^1/_2$ частицы кристаллизационной воды, нужно допустить, что величина H_2O [41] остается неизменной только по отношению к химическим соединениям, при совокуплении же с другим веществом без химического соединения она может входить в состав тела в половинном количестве. Но такое положение противоречило бы понятию о частице как физически неделимом атоме. Мне кажется, можно объяснить эту аномалию, не прибегая ни к каким новым гипотезам. Стоит только проследить тот способ действия, который приводит нас к этому, повидимому странному, уклонению. Определяя количество кристаллизационной воды, мы относим его обыкновенно к тому количеству вещества, которое принимаем за частицу. Ничто, однако, не удостоверяет, что при кристаллизации, например лимоннокислого натра, кристаллообразовательная сила действует именно отдельно между каждой частицей соли и $5^1/_2$ частицами воды. Мы наблюдаем только конечный результат, между тем как самое действие притяжения происходит между всем количеством соли и воды; следствием этого является новая частица, величина которой не имеет никакого влияния на химические отправления вещества и которую можно назвать кристаллической. Мы не

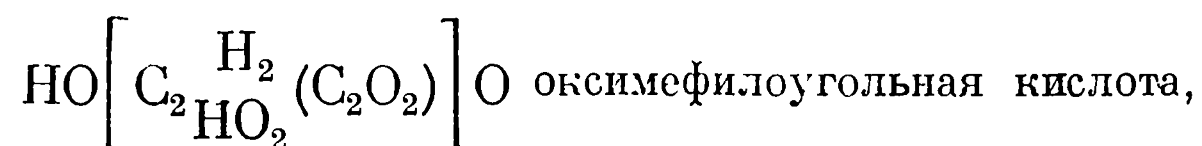
имеем никаких данных, чтобы выразить формулой ее настоящую величину, но наименьшее количество, которое можно себе представить, будет $2C_6H_5Na_3O_7 + 11H_2O$. Здесь неделимость H_2O обусловливает соединение двух частиц соли в одну физически неделимую кристаллическую частицу; это можно уподобить до некоторой степени тому, как эфилен замещает водород только в двух частях аммиака.

Таким образом, если принять предложенное объяснение, то единственный вывод, говоривший в пользу Кольбе, теряет свою силу. Но даже принимая пай воды HO, ничто не обязывает удерживать прежнюю формулу эфира C_4H_5O, пренебрегая полнейшей аналогией его со смешанными эфирами, точно так же как нет причины давать разнообъемные формулы простым и смешанным ангидридам одноосновных кислот. Можно бы уступить Кольбе его пай кислорода, но, в интересах его собственной теории, желательно, чтоб он принял по крайней мере, что кислород, подобно углероду, входит в соединения не менее как в числе двух паев; одним словом, признал бы двуатомность кислорода, как он признает четырехатомность углерода. Тогда, можно надеяться, уничтожился бы повод к ложным выводам, к которым приходит иногда Кольбе. Как пример, приведу здесь мои замечания, высказанные по поводу изомерии гликоловых и молочных кислот*. Для большей ясности я буду употреблять паи и формулы Кольбе.

По его мнению, «из мефила могут происходить два различные радикала, содержащие два атома кислорода $C_2H_3O_2$. В одном случае — когда оксил HO_2 замещает один из паев водорода в мефиле; при этом он играет ту же роль, как хлор в одноохлоренном мефиле. Второй случай будет тот, когда мефил сам собою (als solches) замещает водород оксила, образуя гомологичный ему метоксил». Основываясь на этом, Кольбе считает необходимым принять существование двух гликоловых кислот, которые произойдут замещением

* В. В. Марковников, Z. f. Ch., 1864, 7, 74.

кислорода угольной кислоты радикалами оксимефилом и метоксилом*



$$HO\left[C_2{}^{H_2}_{HO_2}(C_2O_2)\right]O$$ оксимефилоугольная кислота,



$$HO[C_2H_3O_2(C_2O_2)]O$$ метоксилоугольная кислота.

Но если мы вникнем в настоящий смысл этих формул, т. е. определим взаимную связь входящих элементов, в зависимости от четырехатомности углерода, и притом примем кислород двуатомным, то увидим, что они выражают давно уже известный случай метамерии, а вторая формула представляет не что иное, как кислый мефилоугольный эфир (мефилоугольную кислоту). — Действительно, могут существовать два различные радикала $C_2H_3O_2$ и один из них образуется замещением водорода в мефиле водяным остатком (НО, оксилом, по Кольбе HO_2), причем единица свободного сродства оксимефила $[C_2H_2''(HO_2')]$ принадлежит углероду; так что при действии ее на свободное углеродное сродство другой частицы может образоваться тело высшего генетического ряда. Например, при замещении оксимефилом атома хлора в хлороокиси углерода может произойти хлорангидрид гликоловой кислоты ${}^{C_2H_2}_{HO_2}[C_2O_2]Cl$.

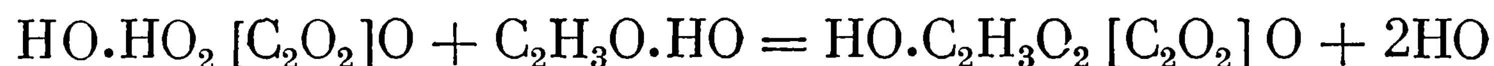
Второй же радикал, названный метоксилом $[(C_2H_3)'O_2'']'$, не может иметь свободного углеродного сродства, как показывает самое образование его; единица действующего сродства принадлежит здесь кислороду, и только с помощью сего последнего группа метоксила может связываться с другими радикалами; следовательно, и нет причины к образованию группы C_4, содержащейся в гликоловой кислоте. Так, если метоксил замещает атом хлора в фосгене, то получается фосгеновый мефильный эфир $C_2O_2''(O_2''C_2H_3)Cl$ или

* H. Kolbe, Ann., 1863, *127*, 159.

$\left\{\begin{matrix}Cl \\ C_2O_2 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\} O_2$, из которого замещением хлора водяным остатком образуется не гликоловая, а мефилоугольная кислота.

Даже если оставить кислороду то значение, которое придает ему Кольбе, но принять, по примеру его, за тип угольную кислоту и от нее производить гликоловые кислоты, то получим тот же результат. Для оксимефилоугольной кислоты (Кольбе) мы можем довольствоваться C_2O_4, так как оксимефил, замещающий O, уже содержит HO_2, вода же, по смыслу теории Кольбе, присоединяется сама собою, вследствие какой-то особенной силы. Но для того, чтобы произвести второй изомер, метоксилоугольную кислоту, необходимо принять за тип гипотетический гидрат угольной кислоты, потому что замещение происходит в оксиле (водяном остатке) мефилом. Сравним же теперь замещение, служащее для образования метоксилоугольной кислоты, с тем, которое дает мефилоугольную кислоту. По Кольбе это выразится следующими уравнениями:

для метоксилоугольной кислоты



$$HO.HO_2\,[C_2O_2]O + C_2H_3O.HO = HO.C_2H_3O_2\,[C_2O_2]\,O + 2HO$$

и для мефилоугольной кислоты

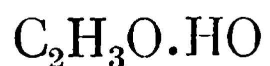
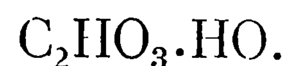


$$2HO\,[C_2O_2]\,O_2 + C_2H_3O.HO = HO.C_2H_3O\,[C_2O_2]\,O_2 + 2HO.$$

Очевидно, что вся разница в том, что в одном случае $O = 8$ стоит с правой стороны скобок, в другом же — с левой. Если же захотим этому распределению кислорода придать существенное значение, то, чтобы быть последовательным, необходимо принять два гипотетических гидрата угольной кислоты: $HO.HO_2\,[C_2O_2]\,O$ и $2HO\,[C_2O_2]\,O_2$, а равно и различие между группами HO_2 и $HO.O$.

Одноатомный же кислород заставляет Кольбе постоянно противоречить атомности. В формулах алкоголей и кислот он отделяет воду от общей группы элементов, связанных между собою вследствие многоатомности углерода. Возьмем для простоты мефильный

алкоголь и муравейную кислоту:

$$C_2H_3O.HO \qquad C_2HO_3.HO.$$

В обеих группах C_2H_3O и C_2HO_3 все сродство четырехатомного C_2 совершенно насыщено. В воде сродство двух одноатомных элементов тоже взаимно нейтрализуется, так что HO не имеет уже более свободного сродства. Вследствие чего же происходит соединение C_2H_3O и C_2HO_3 с HO? Припомним, что формулы Кольбе должны показывать eigentliche Angriffspunckte der chemischen Verwandtschaftskräfe[42]; следовательно, присоединение воды происходит вследствие силы сродства. Но как скоро говорим о силе, то за этим неразлучно следует понятие о количестве ее, количество же сродства есть то, что мы называем атомностью. Следовательно, чтобы понять, почему C_2H_3O соединяется с HO, нужно предположить, что которому-нибудь из элементов как в первом, так и во втором веществе принадлежит бо́льшая атомность, чем обыкновенно принято.

Из изложенного видно, как непрочны основания, на которых держатся паи Кольбе. Не следует, однако, забывать, что, пользуясь этими паями, он развил свою теорию. Только благодаря его консерватизму не был вычеркнут на некоторое время один из важнейших вопросов химии — вопрос о конституции. Этот аргумент, мне кажется, довольно важен, чтобы смотреть несколько снисходительнее на приверженность Кольбе к некоторым прежним взглядам. Я не хочу сказать, что помимо Кольбе химия не пришла бы к настоящим результатам, но весьма вероятно, что под влиянием совершенно противуположных идей время обращения к прежним теориям о значении рациональных формул было бы более удалено. Я далек также от мысли признать указанные сейчас особенности теории Кольбе; напротив, вместе с другими считаю, что было бы полезнее, если б эти особенности уничтожились, тем более что они не имеют даже значения противувеса, который удерживает иногда противуположное учение от излишнего увлечения. Но вместе с тем не могу

согласиться с теми, которые, кажется, считают их неотъемлемой принадлежностью его теории и за этими слабыми сторонами не хотят видеть того, что действительно заслуживает внимания.

Сравнивая теорию Кольбе, исключая вышеуказанные случаи, со взглядами тех химиков, которые, придерживаясь вначале школы типиков, впоследствии признали значение рациональной конституции, заметим, что между ними, как я уже упомянул, не существует того резкого различия, которое первоначально многие видели. Причиной кажущегося различия были паи, употребляемые Кольбе, и отчасти способ его выражения, напоминавший прежние толкования дуалистов. Говоря о конституции, химическом строении или группировке атомов, все понимают под этим не известное, определенное налегание атомов друг на друга или вообще их относительное положение в пространстве, но только ту химическую связь и те отношения, которые существуют между отдельными атомами, вступившими в соединение, и влияние, происходящее вследствие их взаимнодействия, на свойства вещества. К разрешению этой задачи, говорят они, должны быть направлены усилия современной химии, оставляя в стороне все попытки определить способ расположения атомов как несвоевременные, а по другим — даже не принадлежащие к кругу химических вопросов. Но следует заметить, что не все с одинаковой ясностью проводят этот способ воззрения, хотя, в сущности, все употребляемые конституционные формулы сходятся к одному понятию. В № 1 Zeitschr. 1864 года Эрленмейер довольно подробно развивает свой взгляд на причины изомерии и ставит на главном плане различие сродства многоатомных элементов. Он между прочим замечает, что для него непонятно, каким образом различное распределение элементарных паев[43] может объяснить изомерию веществ, не принимая во внимание различную силу сродства эквивалентов углерода. Можно бы поэтому предположить, что Эрленмейер употребляет формулы, которые выражают

различную группировку в отношении различия единиц сродства, но на самом деле смысл их тот же, как у всех других химиков, принимающих конституцию. Ниже я буду еще говорить о теории различия единиц сродства, замечу только, что если в формулах Эрленмейера видеть отражение его теории, то они всякому беспристрастному наблюдателю должны показаться довольно произвольными.

В основании всех рассуждений о строении веществ лежит идея атомности элементов. Химические реакции служат только подтверждением того или другого применения ее в данном случае. Мы видели уже, каким образом Кольбе, основываясь на четырехатомности углерода, объясняет конституцию алкоголей и кислот и предсказывает существование целого ряда изомерных соединений. Совершенно такие же соображения встречаем мы у Бутлерова*. Оба объясняют изомерию подобного рода тел различным распределением углеродного сродства между другими входящими элементами. Единственная разница состоит только в том, что Бутлеров, руководясь атомностью, держится строго в ее пределах, Кольбе же из-за одноатомного кислорода принужден, как мы видели, постоянно изменять ей.

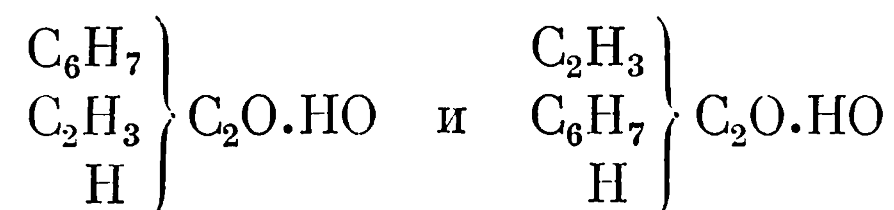
Между химиками, признающими потребность суждения о конституции и выражения ее в формулах, встречаем одних, как Кольбе и Эрленмейер, которые считают необходимым для объяснения изомерии принять гипотезу о различии свойств единиц сродства у многоатомных элементов; другие же, например Бутлеров, Кекуле и Вюрц, находят достаточным для объяснения всех существующих изомеров тех случаев, которые представляются, если принять за основание только различную группировку элементарных паев. Из первых, Кольбе различает в углероде только две пары единиц сродства; напротив, Эрленмейер принимает, что все единицы различны. Что касается до других многоатомных элементов, то тождество их сродства, кажется, большинством принимается несомненным; по

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1864, 7, 79, 385[44].

крайней мере, вопрос об этом почти не был затронут до последнего времени, когда Эрленмейер высказался в пользу различия единиц сродства у всех многоатомных паев.

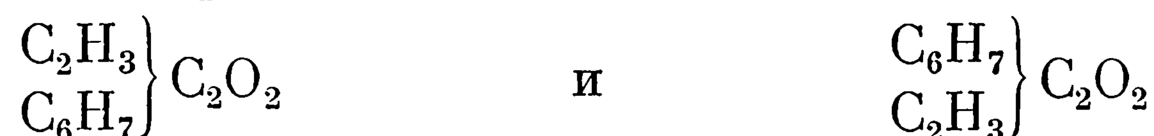
Нельзя не упомянуть здесь об одном замечании, сделанном Эрленмейером по поводу различия двух пар кислорода в угольной кислоте*. Он говорит, что Кольбе не объясняет, почему именно кислороды содержатся различно, и прибавляет: «ich habe angenommen, dass dieselbe auf eine Verschiedenheit in der Verwandtschaftsstärke der betreffenden Kohlenstoffäquivalente zurückgeführt werden könne»[45]. Совершенно напрасно Эрленмейер старается приписать себе честь поднятия вопроса о различии сродства. Вопрос этот был затронут еще прежде его другими, и различие кислородов в угольной кислоте нельзя иначе понимать, как в смысле различия углеродного сродства, разве только допустить, что сам кислород (O = 8) может быть различен. Но в таком случае, чтобы объяснить, почему при замещении его другими элементами и радикалами различие продолжает сохраняться, нужно принять, что кислород, нейтрализуя какое-либо сродство, сообщает ему известные свойства, которые сохраняются даже после выхода его из соединения. Скорее можно предположить, что Кольбе считает удобнее говорить о различии кислорода[46] и водорода в мефиле, потому что он представляет себе сродство не иначе, как действующим, т. е. связанным другим сродством; между тем как Эрленмейер предпочитает рассуждать о сродстве углерода отвлеченно, как бы о силе, присущей ему в отдельном состоянии. В последнее время Кольбе высказался даже в пользу различия всех 4-х единиц сродства в углероде. По крайней мере, нельзя иначе понять его выражение: «wenn, wie es scheinen will, die drei Wasserstoffatome des Methyls unter sich nicht gleichwertig...»**[47]. Ту же мысль находим в его рассуждении об изомерии ацетонов и алкоголей***. Если Кольбе считает, что два соединения

* E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1863, *6*, 732.
** H. Kolbe, Z. f. Ch., 1864, *7*, 37.
*** H. Kolbe, Ann., 1864, *132*, 102.



$$\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O.HO \quad \text{и} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} C_2O.HO$$

различны и должны давать разнородные продукты окисления, то, очевидно, потому, что радикалы C_2H_3 и C_6H_7 замещают в обоих случаях различные эквиваленты углерода. Точно то же видно из формул двух изомерных ацетонов:



$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} C_2O_2 \qquad \text{и} \qquad \left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2O_2$$

пропил-мефилацетон мефил-пропилацетон [48]

Чтобы судить, насколько необходима гипотеза Кольбе и Эрленмейера, нужно познакомиться предварительно со способами объяснения тех, которые находят ее излишнею. Лучшим руководством для этого может служить взгляд Бутлерова, довольно подробно развитый им в отдельных статьях, а в особенности в его «Введении к полному изучению органической химии».

По понятиям Бутлерова, для каждого многоатомного элемента в отдельности все единицы сродства, или эквиваленты, как их называет Эрленмейер, сами по себе взятые, имеют тождественный химический характер. Вступая в соединение с другими одноатомными или многоатомными паями, многоатомный элемент употребляет свое сродство, все или частию, для образования сложной группы. Таким образом, каждая частица, заключающая в своем составе более двух паев, должна непременно содержать многоатомный элемент, присутствие которого обусловливает скопление большого числа других элементов, и чем сложнее тело, тем более в нем многоатомных паев. При этом, если многоатомный пай употребляет только часть своего сродства, то качество эквивалентов, остающихся свободными, находится в зависимости не только от того элемента, которому они принадлежат, но также от количества и качества элементов, вступивших в соединение. CO'', окись углерода, под влиянием кислорода может оставшееся свободное сродство дополнять, прямо соединяясь с хлором, между тем как свободный углерод не

имеет к нему такого сильного сродства. — Количество сродства, оставаясь абсолютно неизменным, может изменяться относительно в той же зависимости, как и качество. Абсолютное количество сродства, например, углерода — четыре, и в болотном газе все сродство нейтрализовано водородом, но как скоро сначала две единицы сродства употреблены на соединение с кислородом, то образовавшаяся окись углерода лишена уже способности соединяться с двумя паями водорода[49]. Таким образом, здесь кислород обусловливает отсутствие способности к известному роду соединений. В отношении кислорода углерод может являться как четырехатомным, так и двухатомным, но неизвестны до сих пор и едва ли могут существовать соответствующие двухатомному углероду соединения с водородом и хлором. Свойства (качество) этих элементов таковы, что, соединившись в известной пропорции с углеродом, они как бы придают остальному его сродству сильное стремление к дальнейшему соединению в том или другом направлении, а потому вместо свободного мефилена, если нет благоприятных условий для образования CH_2X_2, является уплотненная частица с большим содержанием углерода C_nH_{2n}. Собственно, в приведенных примерах сродство, оставшееся свободным, изменяется только качественно — теряет способность меняться сродством с некоторыми элементами, но в этом случае качественное изменение как бы совпадает с количественным. Таким же образом можно объяснить, почему азот с его аналогами содержится в одних случаях как трехатомный, в других же — как пятиатомный элемент.

Но кроме влияния присоединенных элементов на качество сродства свободного, от них зависит также сродство связанное; так, в углеродистых веществах, содержащих водород, замещенный хлором, как скоро один пай замещается, остальные паи водорода требуют уже других условий для своего замещения, и притом условия эти изменяются по мере того, как количество хлора в составе соединения увеличивается. В уксусном эфире весь водород может быть замещен хлором и равновесие элементов в частице сохраняется; при тех же условиях эфильный эфир, который отличается

только двумя атомами водорода и одним кислородом



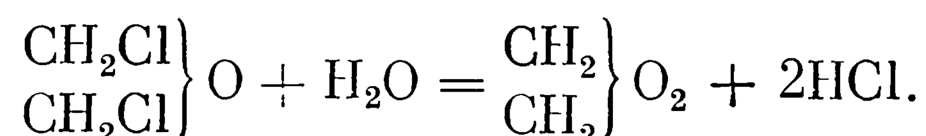
распадается на новые группы атомов.

Два многоатомные элемента, соединяясь между собою, могут действовать друг на друга иногда только частию своего сродства, остальное же сродство остается вне их непосредственного взаимнодействия и может быть связано в свою очередь сродством других элементов. Таким образом, по взаимнодействию элементов в частице можно различать элементы, связанные непосредственно и посредственно. Например, в мефильном алкоголе $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ углерод и кислород употребляют по одной единице сродства для своей непосредственной связи; остальное сродство обоих многоатомных элементов насыщено водородом, три пая которого связываются с кислородом только посредством углерода и с четвертым паем водорода посредством углерода и кислорода. Точно в таком же положении находится водород водяного остатка НО к углероду и водороду мефила. Здесь сам собою возникает вопрос: в каком отношении находится характер элементов к другим паям, связанным с ними только посредственно; другими словами, зависит ли качество сродства одного многоатомного элемента от качества сродства других паев, находящихся к нему в посредственном отношении? Очевидно, что этот вопрос сводится к вопросу о зависимости сродства свободного и связанного, которые были пояснены примерами окиси углерода и охлоренного углеводородного соединения. Мефильный алкоголь представляет только более сложный случай того же рода. Сложность обусловливается тем, что здесь входят два многоатомных элемента и влияние распространяется не через посредство одного из них, как в предыдущих примерах чрез посредство углерода, но двух, именно: углерода и кислорода или, наоборот, чрез кислород и углерод. Как последовательность рассуждения, так и множество фактов заставляют и здесь принять подобного же рода влияние и

зависимость, как и в приведенных примерах. Сравнивая характер водорода, связанного с углеродом посредством кислорода в мефильном алкоголе и муравейной кислоте CH_3OH и $COH.OH$, находим в них значительную разницу. Точно так же радикалы эфил и ацетил в соединении с NH_2 имеют совершенно различные свойства. Между тем как щелочные свойства эфиламина сильнее аммиака, ацетамид трудно соединяется с кислотами и даже может, подобно кислотам, образовать двойным разложением с некоторыми окисями вещества, подобные солям. Очевидно, что кислород, заместивший 2H в мефиле и эфиле, оказывает влияние на водород водяного и аммиакального остатков. Таким образом, раз допустивши влияние входящих элементов, мы должны последовательно признать, что в свою очередь углерод мефила и формила и пр. влияет на водород группы HO и NH_2, равно как и эти последние — на сродство углерода. В пользу последнего можно привести то обстоятельство, что многоатомные радикалы замещают водород в удвоенных и утроенных частицах воды и аммиака. Образование эфилен-диамина можно, например, представить двумя фазами. Сначала в хлористом эфилене замещается один пай хлора аммиакальным остатком и получается $\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Единица углеродного сродства, заместившая пай водорода, изменяет остальное сродство азота таким образом, что дальнейший обмен сродства может происходить только с новой частицей аммиака. Вторая фаза будет состоять в образовании $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

Другой разительный пример зависимости представляют соединения мефилена. Между тем как пай углерода не дает соединения CH_2O в отдельном состоянии, существуют, однако, вещества, где CH_2 является соединенным с двумя эквивалентами кислорода, когда этот последний служит связующим элементом с другими группами, и в $\left.\begin{matrix} 2(C_2H_3O) \\ CH_2'' \end{matrix}\right\} O_2$ уксуснокислом мефил-гликоле углеродное сродство мефилена, несомненно, находится под влиянием ацетила. Несуществование мефильного гликола показывает еще, что для того что-

бы эфилен мог соединяться с двумя эквивалентами двух паев кислорода, остальное кислородное сродство должно быть занято только некоторыми определенными группами и элементами. Есть также вероятие, что в диоксимефилене элементы группированы следующим образом: $\left.\begin{matrix} CH_2'' \\ CH_2'' \end{matrix}\right\} O_2$. В пользу этого говорит замеченное Бутлеровым образование его из охлоренного мефильного эфира:



$$\left.\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2HCl.$$

Иначе нельзя объяснить существование частицы диоксимефилена с точки зрения атомности[50].

Таким образом, характер элементов, сгруппированных в частице, взаимно определяется; следовательно, химический характер радикалов и частиц обусловливается числом и характером элементарных паев, входящих в их состав. Это положение было бы совершенно удовлетворительно и вполне объясняло бы химический характер веществ, если бы все они различались составом. Но существует множество тел изомерных, причина различия которых очевидно не зависит уже от количества и качества образующих их элементов. Изучение превращений таких веществ приводит к заключению о различной группировке их составных частей.

Различная связь атомов в двух изомерных веществах обусловливает выделение разнородных радикалов. Муравейный эфил и уксусный мефил потому изомерны, что составляющие их элементы группированы в различные ближайшие радикалы:



$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$$

Каждый радикал, содержащий более одного пая углерода, состоит в свою очередь тоже из радикалов, и эти последние, по отношению к первоначальному телу, будут отдаленнейшими, в отличие от ближайших, на которые непосредственно может распадаться частица. Так, в муравейном эфиле и уксусном мефиле ближайшие

радикалы — эфил и ацетил, но они в свой черед состоят из менее сложных радикалов:



$$C_2H_5' = (CH_2''CH_3')'; \qquad C_2H_3O = (CO''CH_3')'.$$

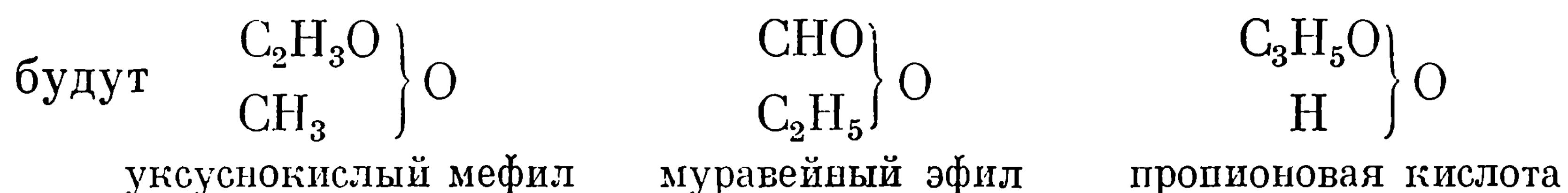
Радикалы CH_2, CH_3, CO будут отдаленнейшими по отношению к муравейному эфилу и уксусному мефилу. В этом примере ближайшие радикалы различны, но могут быть случаи, что в изомерных телах ближайшие радикалы одинаковы, между тем как отдаленные различны, например хлористый эфилен и хлористый этилиден $C_2H_4Cl_2$, альдегид и окись эфилена C_2H_4O содержат один и тот же радикал C_2H_4, но если разложим его на отдаленнейшие, то для хлористого эфилена и окиси эфилена получим $\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right.$ и $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} O \right\}$, а для хлористого этилидена и альдегида $\left\{\begin{matrix} CHCl_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ $\left\{\begin{matrix} COH \\ CH_3 \end{matrix}\right.$. Таким образом, нет надобности прибегать к различию углеродного сродства, чтоб объяснить изомерию окиси эфилена и альдегида (см. выше теорию Кольбе). Что эти формулы имеют основание и не произвольны, для этого стоит только проследить внимательно способы происхождения и превращения названных тел; тогда вероятность их выкажется сама собою. Справедливо, что способ происхождения из алкоголя $\left.\begin{matrix} CH_2CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O$ не указывает еще на строение эфилена, но образование его из иодистого мефилена приводит к формуле CH_2CH_2. Нет причины предполагать, как это должен сделать Кольбе, что одна частица мефилена в момент выделения теряет пай водорода, который присоединяется к другой частице, и происшедшие группы CH_3 и CH соединяются в эфилен. Помимо всякого передвижения водорода, образование эфилена объясняется гораздо проще. Два двуатомных мефилена в момент выделения употребляют по одной единице сродства для соединения между собой и образования нового двуатомного радикала. В пользу формулы окиси эфилена, принятой Бутлеровым, говорит также ее образование из монохлоргидрина

гликола $\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right.\left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} O$. Здесь ясно видно, что который бы из водородов ни выделился вместе с хлором, во всяком случае формула получит вид $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} O \right\}$. Что касается до хлористого этилидена, то, не зная его радикала в свободном состоянии, мы можем судить о его строении только по производным. Очевидно, вопрос сводится на рациональную формулу альдегида, но об этом едва ли есть надобность говорить, не вдаваясь в излишние подробности, тем более, что Кольбе и другие принимают ту же формулу. Таким образом, Бутлеров объясняет изомерию различным распределением силы химического сродства между элементами, входящими в частицу, их различным взаимнодействием, словом тем, что он называет *химическим строением* тел. Руководясь изложенной основной идеей, он делает более строгое разграничение между изомерией в тесном смысле и метамерией.

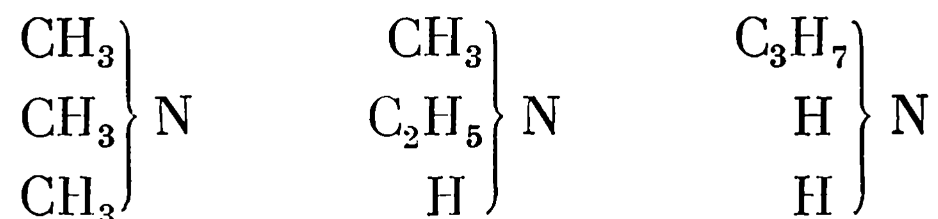
Хотя прежнее разделение на изомерию и метамерию до сих пор существует во всех учебниках, тем не менее на деле часто смешивали одно понятие с другим. Самое определение заключало в себе мысль, что строгого различия между изомерами и метамерами не существует, и со временем, когда объяснится причина различия, все изомеры перейдут в метамеры. Неудовлетворительность прежнего определения высказалась уже тем, что к прежним названиям стали прибавляться новые, например абсолютная изомерия (Гейнц)[51], химическо-физическая изомерия (Кариус)[52]. В самом деле, даже при поверхностном взгляде нельзя не заметить различия изомерии между пропионовой кислотой и уксусным мефилом, эфильным эфиром и бутильным алкоголем, с одной стороны, и между двумя пропильными алкоголями, пропионовым альдегидом и аллильным алкоголем — с другой. Все названные тела, по определению Берцелиуса, метамерны, потому что содержат различные ближайшие составные части, но они очень резко разнятся по своему химическому

содержанию. Первые изомеры часто при самых обыкновенных реакциях распадаются на производные новых радикалов с меньшим содержанием угля, между тем как в большинстве производных пропильных алкоголей, альдегида и аллильного алкоголя число паев углерода в радикале остается неизменным, изменяются только другие элементы и группы, связанные с углеродом. На основании химического строения тел является возможность более точного разделения и определения.

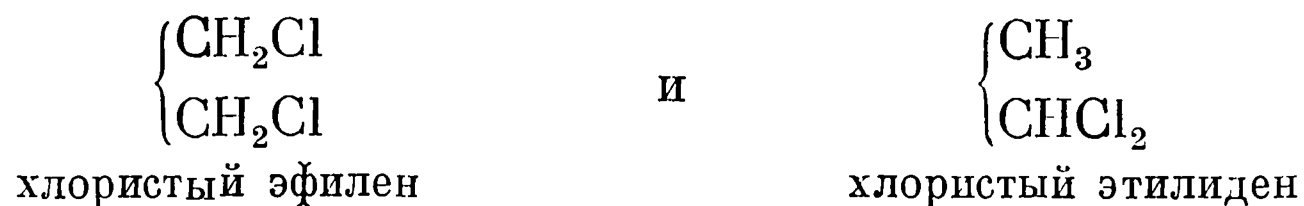
Изомерными в тесном смысле Бутлеров называет «тела, в которых способ связи между паями углерода одинаков и которые отличаются одно от другого только распределением других элементарных паев или безуглеродных групп относительно ⟨паев⟩ углерода. Метамерами же — те из углеродных веществ, которые отличаются одно от другого способом химической связи, удерживающей находящиеся в них углеродные паи в частице» * [53]. Примером метамерии будут



потому что «паи угля распределены в них различно». Точно так же метамерны:

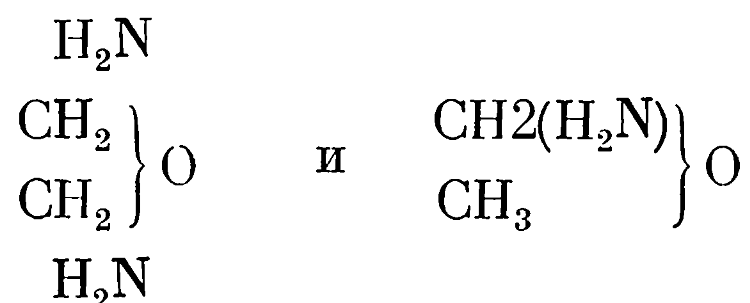


Изомерными будут хлористый эфилен и хлористый этилиден, потому что «паи углерода одинаково непосредственно соединены один с другим, остальные же паи распределены различно относительно паев угля»[54]:

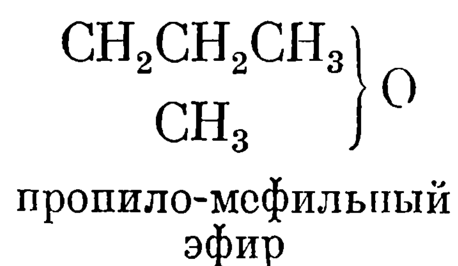


* А. М. Бутлеров, Введение к полному изучению органической химии, Казань, 1864, стр. 54.

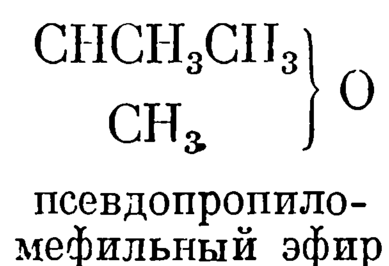
Из этих и других примеров, приводимых Бутлеровым, видно, что под одинаковой связью углеродных паев в изомерах должно понимать единственно связь углеродного сродства с углеродным же, как в эфилене и этилидене, иначе, если сравним примеры для метамеров с вышеприведенным определением изомерии, то заметим, что они вполне ему соответствуют. Можно себе представить, например, существование таких соединений:



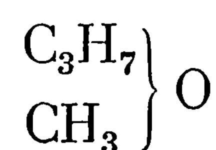
В обоих случаях способ связи углеродных паев одинаков, следовательно, тела эти будут представлять пример изомерии; между тем случаи эти вполне аналогичны с уксусным мефилом и муравейным эфилом, где углеродные радикалы одинаково связаны двуатомным кислородом. Таким образом, и два последние тела не будут метамерны, потому что не «отличаются способом связи углеродных паев». Из этого видно, что данные Бутлеровым определения изомерии и метамерии не выражают ясно то, на что указывают относящиеся к ним примеры. Совершенно согласно с теорией химического строения будет следующее определение. Изомерны между собою те тела, радикалы которых, с одинаковым числом паев угля, непосредственно связанных между собой, содержат одинаковое число других эквивалентов, различно распределенных относительно углерода. Метамерные же тела разнятся или радикалами с различным количеством углерода, или, при одинаковом числе паев угля, различным количеством и качеством других эквивалентов. Таким образом, изомерными будут смешанные эфиры двух пропильных алкоголей:



пропило-мефильный эфир

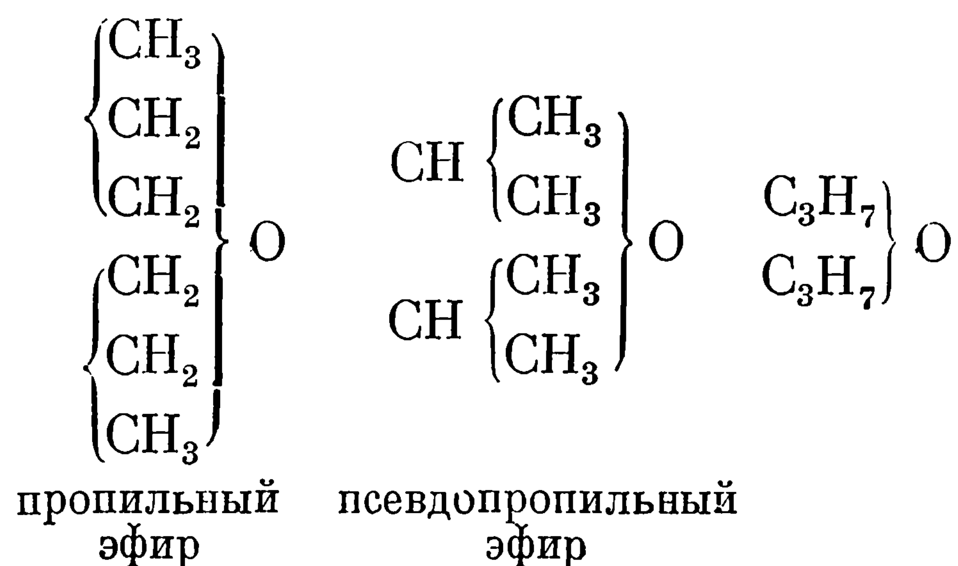


псевдопропило-мефильный эфир

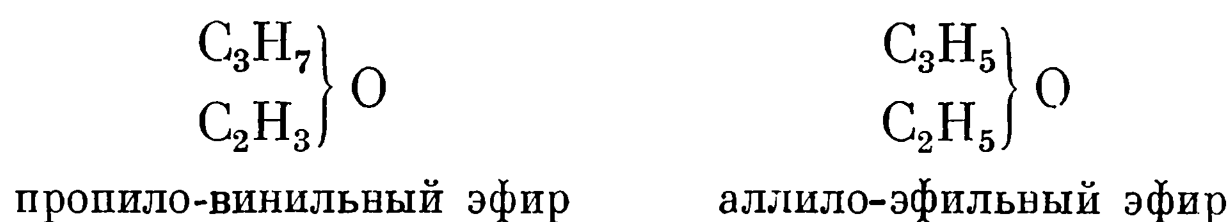


потому что содержат одинаковые радикалы, но в первом случае водород пропила иначе распределен между паями углерода, чем во втором.

Другой пример изомерии:

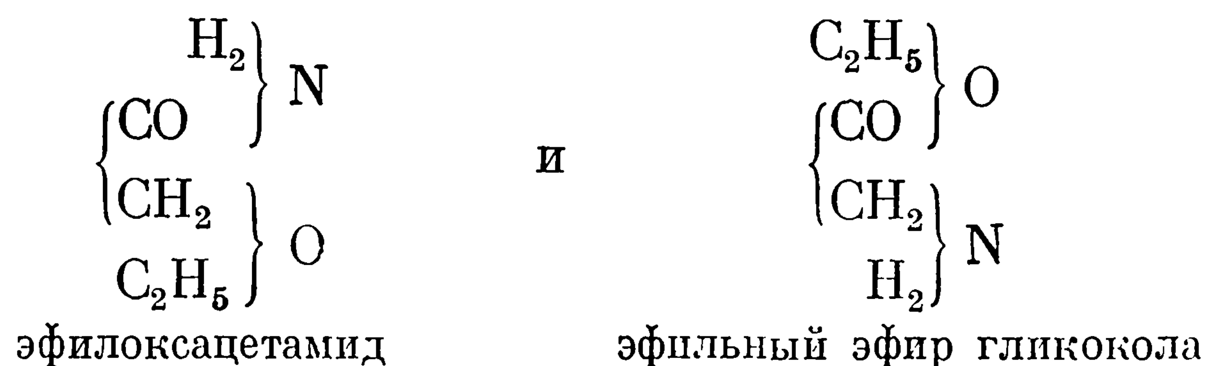


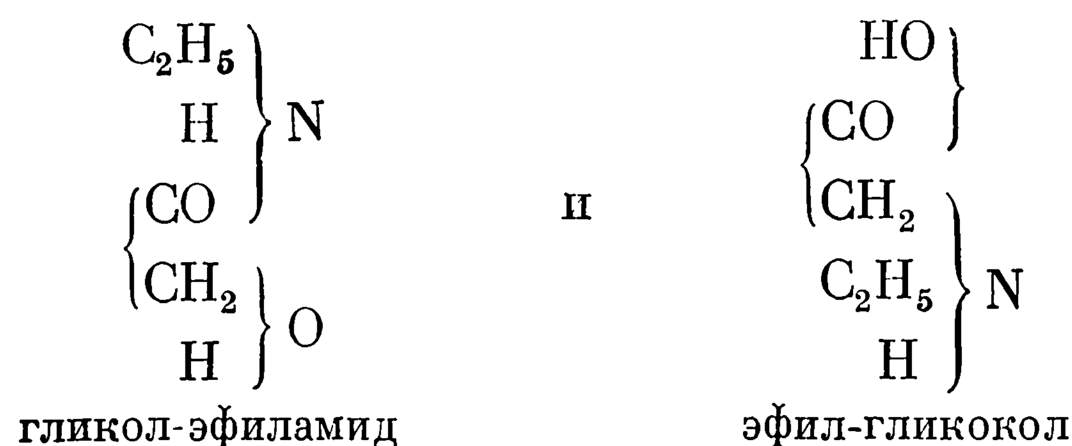
Пример метамерии с различным количеством углерода в радикале представляют пропионовая кислота и уксусный мефил. С различным количеством других элементов:



Наконец, с различным качеством эквивалентов будут уксусный мефил и муравейный эфил.

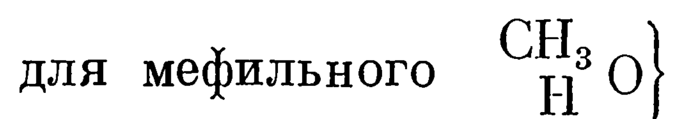
В приведенных случаях метамерное строение частиц довольно ясно видно при первом взгляде на их рациональные формулы, но могут быть случаи, когда метамерия менее очевидна. К таким случаям принадлежит, например,



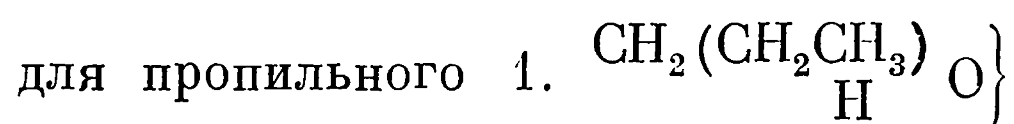


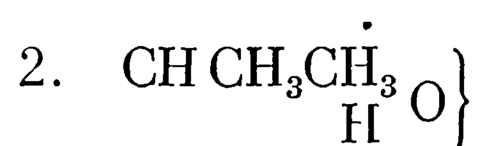
Случай еще более сложный представляют кислоты дигликоламиновая и дигликоламидная [55].

Руководясь понятием химического строения, мы найдем возможность объяснить различие в большинстве известных случаев изомерии. Очевидно, что чем сложнее тело, тем более представляется возможности для различной группировки элементов, а следовательно, и число изомеров должно возрастать. Так, например, для предельных алкоголей мы получаем следующее количество изомеров:









для бутильного 1. $\left.\begin{matrix} C\,CH_3CH_3CH_3 \\ H \end{matrix}\,O\right\}$

2. $\left.\begin{matrix} CH\,CH_3\,(CH_2CH_3) \\ H \end{matrix}\,O\right\}$

3. $\left.\begin{matrix} CH_2[CH_2(CH_2CH_3)] \\ H \end{matrix}\,O\right\}$

4. $\left.\begin{matrix} CH_2\,[CHCH_3CH_3] \\ H \end{matrix}\,O\right\}$

для амильного 8 изомеров
для гексильного 17 »
для гептильного[56] 38 »

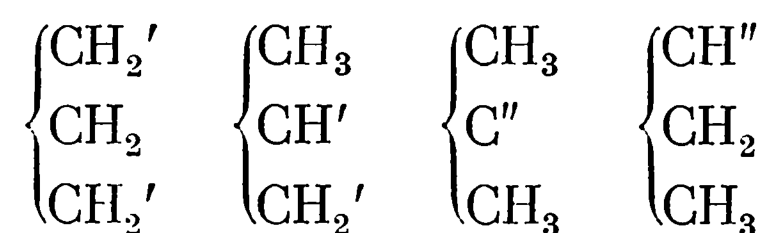
Если сравним способ нахождения числа изомеров для алкоголей какой-либо эмпирической формулы, принятый Бутлеровым*, с тем, который употребляет Кольбе**, то легко заметить, что они совершенно тождественны. В обоих случаях изомеры производятся замещением водорода в мефиле различными алкогольными радикалами, и очевидно, что если существует несколько изомерных радикалов, то для каждого из них будет отдельный случай замещения, как это видно из формул 3 и 4 для бутильного алкоголя, где два различные пропила служат для образования двух изомерных алкоголей.

Количество изомеров для предельных алкоголей показывает, что не существует никакого правильного увеличения числа их по мере усложнения частицы, но видно, что оно возрастает в чрезвы-

---

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1864, 7, 394 [57]
** См. стр. ⟨48 и сл.⟩ [58].

чайно быстрой прогрессии, так что для седьмого ряда является уже возможность существования 38 изомеров. Число изомеров растет не только с увеличением количества углерода в радикале, но также по мере накопления других безуглеродных остатков. Между тем как для пропильного алкоголя возможны только два случая изомерии, для глицерина, содержащего три водяных остатка, их может быть пять[59]. То же влияние оказывает удаление частицы от предела; например, пропильные алкоголи, теряя 2H, дают девять изомерных аллильных алкоголей[60]; предельные алкоголи потерею воды могут образовать несколько изомерных непредельных углеводородов C_nH_{2n}. Изомерия происходящих таким образом соединений должна находиться в зависимости не только от распределения водорода и безуглеродных групп, но также от распределения между паями угля свободного сродства, как показывают следующие формулы изомеров пропилена, где свободное сродство означено:



В настоящее время мы не можем еще в большинстве случаев судить, какая из теоретически возможных формул принадлежит известному веществу. Так, в данном случае нельзя с достоверностью сказать, которая из четырех формул должна выражать химическое строение известного нам пропилена, тем более что нет положительных указаний на тождество пропиленов, полученных различным путем. Если пропилен, образующийся из глицерина и при сухой перегонке некоторых органических веществ, считать тождественным с тем, который должен происходить из настоящего пропильного алкоголя, чрез потерю воды, то, судя по аналогии его с эфиленом, можно бы дать ему следующую формулу: $\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases}$.

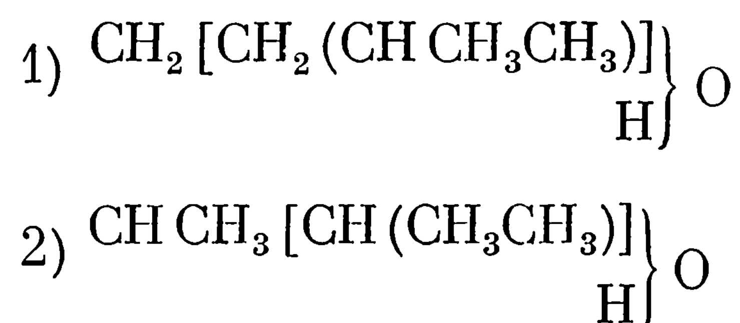
Но очень может быть, что, с усложнением частицы, разложение

идет по другому направлению. Не невероятно также и то, что на это направление влияют температура, сила реакции и другие условия, еще мало нам известные, так что из одного и того же алкоголя, при различных условиях, могут происходить различные изомерные углеводороды C_nH_{2n}. Есть, однако, случаи, когда строение пропиленовых соединений может быть определено с некоторой вероятностью. Так, хлористому производному ацетона прилична формула $\begin{cases} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_3 \end{cases}$; неизвестному альдегидному производному, гомологу хлористого этилидена: $\begin{cases} CHCl_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$. Если же допустить симметричность строения для всех настоящих гомологов эфилена, то пропилен, или его хлористое соединение, из пропильного алкоголя выразится $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$. Для псевдопропильного алкоголя $\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{cases}$ *.

Чем выше стоит какое-либо соединение по содержанию углерода, тем более оно может иметь изомеров, а вместе с увеличением числа их возрастает и трудность определения химического строения. По большей части остается еще неизвестным тот синтетический путь, которым вещество образовалось, превращения же с одним и тем же реагентом, при сложности частицы и при различных условиях, бывают до того разнообразны, что продукты реакций не всегда могут служить удовлетворительным материалом для построения рациональной формулы. При этом в интересе изомерии нельзя не пожелать, чтоб самые реакции изучались подробнее. Каждому, работавшему в лаборатории, приходилось, вероятно, неоднократно убеждаться, как необстоятельно исследуется иногда ход некоторых из

* Эта формула, вероятно, представляет известный ныне хлористый пропилен.

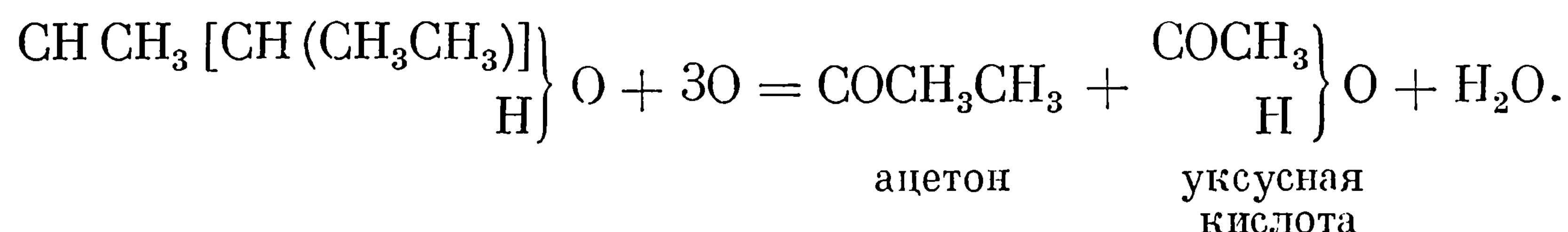
них. По большей части разработан только главный продукт, между тем как масса так называемых побочных продуктов исследуется только поверхностно. Но в них-то часто и заключается все различие в превращениях изомерных веществ; иногда только подробное изучение всех продуктов, образующихся при одних и тех же условиях, может дать хорошее вспомогательное средство для заключения о тождестве или изомерии веществ и их строении. Какою точкою опоры может быть в этом случае хорошо обследованная реакция, служит примером работа Вюрца над окислением амиленгидрата. Он получил при этом, кроме амилена, главным образом уксусную кислоту, угольную, ацетон и небольшое количество продукта, кипящего от 93—98°. Образование ацетона заставляет предполагать содержание псевдопропильного радикала. С этим радикалом могут существовать два амильных алкоголя:



$$1)\ \left.\begin{matrix} CH_2\,[CH_2\,(CH\,CH_3CH_3)] \\ H \end{matrix}\right\}O$$

$$2)\ \left.\begin{matrix} CH\,CH_3\,[CH\,(CH_3CH_3)] \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Первая формула невероятна, потому что при окислении не образуется изовалерьяновой кислоты; следовательно, амиленгидрат принадлежит к классу псевдоалкоголей и будет одним из гомологов псевдопропильного алкоголя. Вторая формула, напротив, очень удобно выражает образование продуктов, полученных Вюрцем:



$$\left.\begin{matrix} CH\,CH_3\,[CH\,(CH_3CH_3)] \\ H \end{matrix}\right\}O + 3O = \underset{\text{ацетон}}{COCH_3CH_3} + \underset{\text{уксусная кислота}}{\left.\begin{matrix} COCH_3 \\ H \end{matrix}\right\}O} + H_2O.$$

При дальнейшем окислении ацетон распадается на кислоты уксусную и угольную. Остальные продукты, ближе не исследованные,

вероятно, будут: частию псевдопропил-ацетон $CO\begin{cases}CH_3\\ CH\,CH_3CH_3\end{cases}$, частию же другие низшие кетоны.

Что касается до внешнего распознавания изомеров по их физическим признакам, то и здесь остается еще многого желать. Теория предвидит возможность чрезвычайно тонкой изомерии, и мы видим уже, что в некоторых случаях это оправдывается существующими фактами, например в виннокаменных кислотах и отчасти в кислотс бутириновой и изобутириновой и пр. Но достаточны ли те признаки, которыми руководствуются теперь для распознавания веществ? Как мало удовлетворяют они даже в самых грубых случаях изомерии, резким доказательством служит одинаковость удельного веса, точки кипения и некоторых других физических свойств у бромистого охлоренного ацетила и хлористого обромленного ацетила. Известно также, что все метамерные эфиры кислот жирного ряда имеют одинаковую точку кипения и очень близкий удельный вес. Относительно настоящих изомеров, за недостатком наблюдений, трудно еще сказать что-либо положительное. Для некоторых из них разница температуры кипения представляется довольно значительною и, кажется, находится в известной зависимости от конституции веществ, так что для псевдоалкоголей и их производных она уклоняется более чем ⟨на⟩ 20°. Разность эта не сохраняется, однако, как у гомологов, для всех их производных, а изменяется, подчиняясь не известному еще закону:

хлористый амил	кипит	при	100°	10°
— псевдоамил	—	—	90°	
иодистый амил	—	—	146°	16°
— псевдоамил	—	—	130°	
амильный алкоголь	—	—	132°	24°
псевдоамильный алкоголь	—	—	108°	
иодистый эфил [61]	—	—	70°	17°
— псевдопропил	—	—	89°	
эфильный алкоголь	—	—	78°	11°
псевдопропильный алкоголь	—	—	87°	

Еще бо́льшая разница замечается между псевдобутильным (третичным) алкоголем (выше 80°) и бутильным алкоголем брожения (116°). Судя по этим примерам, можно думать, что третичные изомерные алкоголи имеют более низкую точку кипения сравнительно с вторичными псевдоалкоголями, а эти последние — с нормальными; вообще же для всех их температура кипения может служить хорошим отличительным признаком. Но существуют изомеры, где признак этот имеет уже весьма малое значение при распознавании их; так, изобутириновая и бутириновая кислоты разнятся кипением только на 4°, а их эфиры еще менее; иодистый бутил из эритрита кипит при 120°, а из бутильного алкоголя — 121°. Судя по изобутириновой кислоте, точки кипения изоалкоголей тоже будут весьма близки между собою. Если принять во внимание, что по опытам Бертело, Аллуарда и других кипение смесей подчиняется весьма сложному закону, а в большинстве случаев реакции сопровождаются образованием побочных продуктов, то признак теряет уже всякую силу. Только тщательное изучение вещества в его различных производных может решить вопрос о его изомерии или тождестве.

Относительно других физических признаков: кристаллической формы, точки плавления и пр.,— можно тоже сказать, что они видоизменяются от чрезвычайно многоразличных причин.

Из тех примеров, которые были приведены для алкоголей, достаточно ясно видно, какое количество изомеров предсказывает теория химического строения. В большинстве случаев число известных уже изомеров гораздо менее, особенно в высших гомологичных рядах. Но, соображая сказанное о трудности распознавания некоторых изомеров,—трудности, которая растет с увеличением количества углерода в частице, когда вещества переходят уже из жидких летучих в твердые нелетучие, можно считать весьма вероятным, что соединения, принимаемые в настоящее время за тождественные, при ближайшем исследовании окажутся изомерными. По всем вероятиям, число их значительно увеличится, когда химики обратят более внимания на этот чрезвычайно интересный вопрос. Но можно

также предугадывать для некоторых случаев, что, вследствие индивидуальных свойств элементов или других неизвестных причин, число это не дойдет до своей теоретической нормы. На такое исключение указывал уже Бутлеров [62].

До сих пор мы видели, что изомерия удовлетворительно объясняется, принимая только различную группировку элементарных паев, но есть случаи, где химическое строение оказывается несостоятельным, и, таким образом, гипотеза различия единиц сродства для некоторых многоатомных элементов приобретает известную долю вероятия. Различие группировки допускает существование только двух изомерных пропильных алкоголей, также двух тел с формулами $C_2H_4Cl_2$ и $C_2H_3Cl_3$. Но по опытам Линнемана акролеин, восстановленный водородом, дает два пропильных алкоголя, из которых один он считает тождественным с алкоголем Фриделя (псевдоалкоголем). Третий алкоголь получен Шанселем из сивушного масла. Нужно заметить, однако, что существование трех пропильных алкоголей — факт еще весьма сомнительный. Очень может быть, что линнемановский алкоголь с высшей точкой кипения окажется тождественным с алкоголем Шанселя. Для формулы $C_2H_4Cl_2$ действительно известно только два соединения, но соответствующих бромистых три: бромистый эфилен, бромистый этилиден и бромистый обромленный эфил. Точно так же и для $C_2H_3Cl_3$ вместо двух возможных $\begin{cases} CHCl_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$ и $\begin{cases} CCl_3 \\ CH_3 \end{cases}$ известно три: двуохлоренный хлористый эфил, охлоренный хлористый эфилен и соединение, полученное Гюбнером действием хлористого фосфора на хлористый ацетил. К этим случаям можно еще прибавить, сомнительную впрочем, изомерию двух хлористых мефилов и хлористых эфилов. Во всех этих веществах изомерия может быть объяснена только с помощью различия единиц углеродного сродства или иным каким-либо образом, но не химическим строением [63].

Что касается до других многоатомных элементов, то в отношении азота, кроме неспособности его соединяться с пятью атомами водорода, в пользу различия сродства говорит существование двух изомеров, полученных Грисом, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ и $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$. Этот интересный факт, сообщенный Эрленмейером частным образом*, до сих пор, впрочем, не был опубликован самим автором[64]. Если такого рода изомерия подтвердится дальнейшими исследованиями в этом направлении, то различие всех единиц азотного сродства получит в свою пользу очень важное доказательство, при условии, впрочем, что не могут быть изомерные мефилы и эфилы, т. е. что все эквиваленты углерода одинаковы. Для кислорода нет даже и тех немногих фактов, которые встречаем для углерода и азота. Все известное до сих пор говорит скорее против различия его сродства. Принимая его, нужно допустить, что $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ изомерны, но до сих пор нет ничего, что бы говорило в пользу существования таких изомеров между смешанными эфирами, а равно как и между другими соединениями, где бы способ связи посредством различных эквивалентов кислорода мог образовать изомеры. Впрочем, справедливость требует заметить, что на подобные случаи весьма мало обращалось внимания, так что тонкое различие между веществами могло пройти незамеченным. По опытам, деланным в здешней лаборатории, с эфило-амильным эфиром, предположение получить различные эфиры, однако, не подтвердилось. Эфир, полученный действием иодистого амила на эфилоалкоголят натрия, оказался тождественным как по наружным свойствам, так и по точке кипения с эфиром, который был приготовлен из амилоалкоголята и иодистого эфила. Конечно, подобного рода сравнение довольно поверхностно и не может еще служить ручательством за полное тождество обоих продуктов.

---

* E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1864, 7, 13, Anmerk.

Эрленмейер предполагает*, что эквиваленты кислорода разнятся между собою таким образом, что один из них имеет свойство преимущественно замещаться калием и его аналогами, а другой — хлором или кислотным радикалом[65]. Соответственно этому существуют, по его мнению, два водяных остатка HO; один содержит водород, легко замещаемый металлами, другой же, подобно находящемуся в гидрате калия, может замещаться только кислотными радикалами. Этот же самый водяной остаток находится в одноатомных и многоатомных алкоголях, и превращение алкоголя в кислоту состоит не только в замещении кислородом двух паев водорода, но также в изменении характера водяного остатка, т. е., другими словами, характер металлического водорода в кислоте зависит не от кислотного радикала, а оттого, что изменился эквивалент кислорода, который был связан с радикалом в алкоголе. Мысль Эрленмейера можно пояснить следующим примером. Если назовем *a* и *b* различные эквиваленты кислорода, то перемещение их выразится таким образом: $\left.\begin{matrix} C_2H_5\,a \\ H\,O\,b \end{matrix}\right\}$ до окисления, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O\,b \\ H\,O\,a \end{matrix}\right\}$ после окисления. Но если различные единицы кислородного сродства могут замещаться только различными элементами или радикалами, то каким образом объяснить существование $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}O$, безводной окиси калия, и $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O$, безводной уксусной кислоты? Точно так же, если эфил способен соединяться с кислородом только посредством одного эквивалента *a*, то невозможны были бы соединения $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}O$ и т. п. По замечанию Бутлерова, если различие кислородного сродства допускает существование двух водных остатков, различием которых обусловливается различие алкоголей и кислот, то

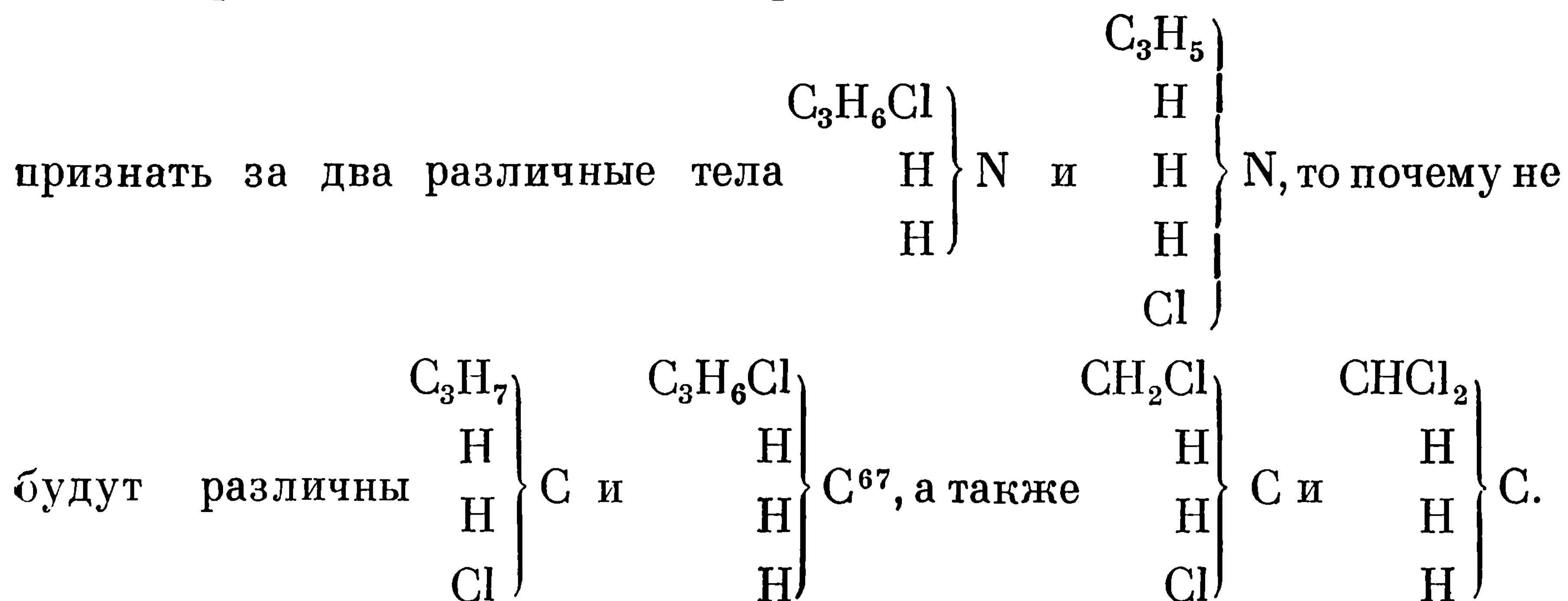
* E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1864, 7, 1.

оно не объясняет, почему хлор, элемент одноатомный, следовательно, во всех случаях с тождественным сродством, содержится в хлористом ацетиле и хлористом эфиле так же различно, как водяные остатки уксусной кислоты и алкоголя *. Можно также спросить, отчего, например, калий замещает так легко кислотный водород в алкоголях. В этом случае должно, согласно теории Эрленмейера, происходить такое же перемещение кислородного сродства, как это случается в алкоголе при переходе его в кислоту. Такого рода предположение, мне кажется, стоит вне опыта, по крайней мере при настоящих средствах химии оно не может быть доказано непосредственным наблюдением; принятое же на веру не только ведет к совершенному произволу в толковании химических реакций, но и затрудняет понимание тех из них, которые, по существующим взглядам, объяснялись очень просто. Необходимость передвижения единиц кислородного сродства показывает, что гипотеза принадлежит к разряду тех, которые для своего проведения и поддержания требуют новых предположений.

По поводу формул эфилена и этилидена, принимаемых Бутлеровым, Эрленмейер замечает **, что нет никакого основания, чтобы различное распределение водорода между обоими атомами углерода обусловливало различие свойств радикалов. Но если мы говорим, что свойства CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ зависят от свойств в 1-м случае мефила и хлора, во 2-м мефилена и хлора, в 3-м мефиленила и хлора, то нет достаточной причины предполагать, что индивидуальные свойства мефила, мефилена и мефиленила исчезают, как скоро они соединяются не с хлором или бромом, а с другим углеродистым радикалом; напротив, вероятнее, что каждый простейший радикал, подобно отдельным элементам, вносит часть своих свойств в общий характер сложного тела. Нападая на химическое строение, Эрленмейер слишком сильно увлекся своей теорией различия единиц сродства. Он упустил из виду, что химическое строение далеко

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1864, 7, 400[66].
** E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1864, 7, 4.

не имеет таких гипотетических начал, как его различие эквивалентов; оно опирается сравнительно на гораздо большее число фактов и находится в подобном же отношении к закону зависимости свойств тел от их состава, как теория атомности к закону мультиплов. Подобно тому как атомность есть только более обширное выражение свойства элементарных веществ соединяться во многих пропорциях, теория химического строения есть распространение на углеродистые радикалы того закона, который говорил: различные свойства веществ зависят от различия их состава, подразумевая под этим не только различие элементарное, но и целых групп атомов при одинаковом элементарном составе частиц. Если можно



признать за два различные тела $\left.\begin{matrix}C_3H_6Cl\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ и $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}N$, то почему не будут различны $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}C$ и $\left.\begin{matrix}C_3H_6Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$[67], а также $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\H\\H\\Cl\end{matrix}\right\}C$ и $\left.\begin{matrix}CHCl_2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$.

Я уже высказал отчасти, что тот ошибется, кто подумает, что формулы Эрленмейера выражают его взгляд на замещение различных эквивалентов. Если и есть поводы предполагать, что гипотеза различия сродства имеет некоторое основание, то, с другой стороны, мы имеем еще слишком мало положительных данных для того, чтобы она нашла себе какое-либо применение, не заслужив упрека в произволе. Как бы сознавая это, Эрленмейер ограничился только тем, что выразил несколько подробнее и яснее, как должно понимать то, что Кольбе называет различием кислорода в угольной кислоте. Он даже не приводит всех фактов, которые могли бы служить в защиту его предположения; тем еще менее найдем в его работах направление, в котором бы он старался подкрепить свои

соображения путем прямого опыта. Постановив гипотезу, он защищает ее в области соображений, представляя другим применять ее к действительности. На этой последней почве он довольствуется тем же, чем и остальные. Стоит только взглянуть на его формулы, чтобы убедиться в справедливости сказанного; так, например, формулы гликокола и гликоламида выражают не что иное, как химическое строение этих веществ, только с меньшей подробностью*[68]. Что же касается собственно углерода, то в заключение приходится объявить, что гипотеза различия всех четырех единиц его сродства, выставленная Эрленмейером, есть не более как ложная тревога. На 733 странице Zeitschr. 1863 года мы находим следующее: «ich halte es für am richtigsten, bei der Aufstellung von Hypothesen den allgemeinsten, den weitestgehenden Fall zuerst aufzusuchen und die Feststellung der eigentlichen Grenze dem Experiment zu überlassen. Ich halte es für nicht unwahrscheinlich, um nicht gerade zu sagen für wahrscheinlich, dass sich die Annahme von Kolbe durch das Experiment bestätigen wird, dass nämlich in 1 Atom Kohlenstoff nicht alle 4 Aeq. eine untereinander verschiedene Verwandtschaftsgrösse haben, sondern dass nur Verschiedenheit zwischen den zwei *Paaren* vorhanden ist»**[69]. На основании этих слов вопрос о полном различии углеродного сродства, казалось, можно бы считать на время оставленным. Но несмотря на то, что главный защитник его сам убедился в неосновательности своего предположения, в последующих теоретических статьях Эрленмейера мы находим тот же взгляд, который он защищал и прежде.

Но хотя теория различия эквивалентов в том виде, как она выставлена Эрленмейером, т. е. основанная более на умозрениях, чем на положительных фактах, не может быть принята, тем не менее нельзя не обратить внимания на те исключения, которые не объяснимы химическим строением. Правда, что таких исключений немного, но уже то, что они существуют, указывает на необходи-

---

* E. Erlenmeyer, Z. f. Ch., 1864, *7*, 11.

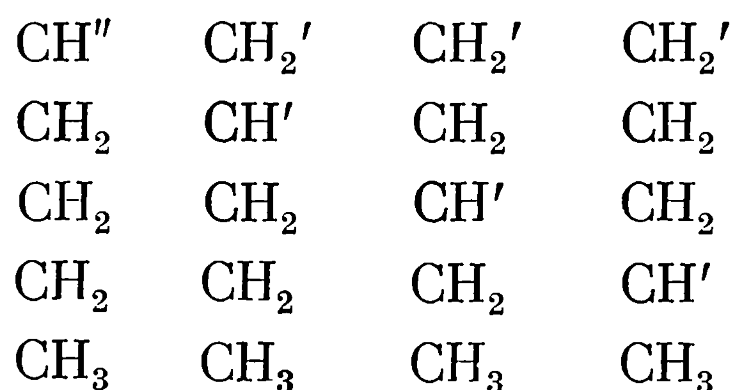
** E. Erlenmeyer, Vorläufige Notiz über das Verhältniss der Kolbe'schen Betrachtungsweise zu der sog. Typentheorie, Z. f. Ch., 1863, *6*, 728.

мость или создания новой теории, или некоторого изменения прежней.

Очень может быть, что различие углеродного сродства будет доказано, но нет причины думать, что этому закону должны подчиняться все остальные многоатомные элементы. Напротив, можно предполагать, что сродство некоторых из них подчиняется влияниям другого рода. Наконец, причины изомерии бромистого этилидена и бромистого обромленного эфила лежат, может быть, не в различии группировки и не в различии эквивалентов углерода, а в тех условиях, при которых произошло замещение бромом.

Те же соображения, которые мы видели у Кольбе и Бутлерова, служат основанием формул, употребляемых Вюрцем, хотя он и предпочитает в большинстве случаев прежний типический способ писания, находя, что эти формулы достаточно ясно выражают элементарную связь как отдельных атомов, так и радикалов и остатков. Однако в тех случаях, где дальнейшее разложение формулы на более простые радикалы может удобнее выражать реакции образования и разложения веществ, он употребляет формулы химического строения. Подобно Бутлерову, Вюрц различает элементы, которые находятся в непосредственной связи с углеродом, от тех, которые служат только соединяющим звеном между отдельными элементами или радикалами. Объясняя, например, смысл формулы алкоголя $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$, он говорит, что атомность двух паев углерода и опыт указывают нам на невозможность, чтобы все шесть паев водорода находились в прямом отношении к углероду; по всем вероятиям, пять из них «sont unis directement au carbone et que la sixième unité de combinaison nécessaire pour compléter la saturation de C_2, est fournie par l'oxygène. Mais ce dernier étant diatomique, il lui reste une affinité qui est saturée par le sixième atome d'hydrogène. Ainsi l'atome d'oxigène indivisible sert ici de lien entre le groupe C_2H_5 incomplètement saturé et le sixième atome d'hy-

drogène. Tel est le vrai sens de la formule typique»[70]. Подробности взгляда Вюрца можно найти в его лекциях «Sur quelques points de philosophie chimique»[71], читанных им в Парижском химическом обществе*, откуда мы и заимствовали приведенную цитату. Так как предмет их собственно не касается изомерии, то мы находим в этом интересном сочинении только общие взгляды на смысл рациональных формул. Та же причина позволяет ему довольствоваться типическими формулами и смотреть с некоторым скептицизмом на те, которые претендуют выразить подробно отношения всех элементов в частице. Он замечает, что в этих случаях нужно быть осторожным, чтобы не впасть в произвол, преступая предел, обозначенный фактами. Впрочем, Вюрц не отрицает пользы подробных формул, в чем можно убедиться из его слов: «Ici, comme en toutes choses, l'abus n'exclut pas l'usage et ces formules de constitution ou de structure, comme M. Boutlerow les a nommées, par lesquelles on cherche à exprimer les rapports qui existent entre les atomes et les groupes, dans les combinaisons chimiques, sont appelées à rendre de grandes services dans l'explication des faits d'isomérie»**[72]. Но как я уже заметил, там, где на основании хорошо обследованных реакций можно с пользою применить более подробные формулы, Вюрц употребляет их наравне с прежними типическими. Иногда даже, когда вопрос касается изомерии, он вдается в теоретические соображения, которые совершенно сходны с теми, которые вытекают из теории химического строения. В этом легко убеждаешься при взгляде на формулы, которые он приводит как пример возможности существования нескольких изомеров для амилена***:



CH''	CH_2'	CH_2'	CH_2'
CH_2	CH'	CH_2	CH_2
CH_2	CH_2	CH'	CH_2
CH_2	CH_2	CH_2	CH'
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

* Leçons de chimie, Paris, 1864.

** Leçons etc., p. 147.

*** A. Wurtz, Bull. Soc. chim., *1863*, 62.

Впрочем, он прилагает этот способ только для углеводородов C_nH_{2n}, для предельных же, по его мнению, возможно существование только чисто физической изомерии. «Трудно понять,— говорит он,— возможность химической изомерии, метамерии, основанной на различной группировке атомов внутри частицы, когда идет речь о двух изомерных телах предельных, где углеродное сродство насыщено водородом» [73]. Таким образом, можно думать, что, по мнению Вюрца, изомерия непредельных углеводородов обусловливается главным образом свободным сродством, распределение же элементарных паев влияет настолько, насколько оно содействует влиянию сродства свободного. Бутлеров показал, что, не выходя из границ его теории, для высших рядов C_nH_{2n+2}, начиная с 4-го, является возможность изомерии, подобно углеводородам C_nH_{2n}*. Таким образом, параллель, которую проводит Вюрц между предельными углеводородами и виннокаменными кислотами, оказывается совершенно излишнею, и если он признает принцип химического строения верным в его основании, то должен принять его для всех случаев, где он может быть приложен без изменения.

Отличительную характеристику Вюрца вообще составляет некоторого рода сдержанность, с которой он относится к вопросу о выражении формулами строения тел со всею подробностью, доходя до самых элементов. Не считая существующую теорию, подобно некоторым химикам, за совершенно произвольную гипотезу, он по возможности менее удаляется от фактов, как они представляются нам чрез посредство прямого наблюдения. Он не отрицает той доли пользы, которую может извлечь наука из этой теории, но теория должна объяснять явление, не вдаваясь в отдаленные соображения о причинах его, если эти соображения не вытекают прямо из опыта. Эта осторожность проглядывает постоянно в его словах, когда он касается конституции. Указывая на пользу новейшего учения, он сам, однако, не отдается ему вполне и как бы старается сдерживать излишнее увлечение других, постоянно поставляя на вид тот больший или меньший

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1864, 7, 529[74].

произвол, который мы вносим в построение формул. Показав, каким образом можно объяснять изомерию амилена, Вюрц не прилагает уже того же способа к объяснению изомерии амильного алкоголя и его производных, а ограничивается в этом случае толкованием, которое не касается собственно подробности внутренней группировки их элементарных частей. Содержание амилен-гидрата и его производных отличается тою особенностью, что во всех реакциях они частию распадаются, выделяя амилен; например, иодоводородный амилен при действии на уксуснокислое серебро образует уксусный эфир, амилен и иодистоводородную кислоту. Таким образом, все эти вещества представляются как бы непосредственными соединениями амилена с водою или иодистым водородом и пр. Вюрц говорит, что хотя непредельная частица присоединяет к себе элементарные паи вследствие неполного насыщения сродства углерода, однако в этих случаях действует не сродство отдельных углеродных паев, но как будто вся группа стремится к соединению вследствие всего содержащегося в ней сродства. Вновь присоединенные элементы удерживаются в частице суммою сродства, принадлежащего всему углероду, в зависимости от сродства других, прежде присоединенных к нему элементов. Этим способом Вюрц думает объяснить ту легкость, с которой соединившиеся группы реагируют при двойных разложениях или распадаются на прежние составные части [75].

Понятие о физической изомерии, высказанное Вюрцем по поводу предельных углеводородов, нашло, кажется, сочувствие между некоторыми химиками, а потому нелишним будет сказать несколько слов о том, как вообще понимается ныне физическая изомерия и насколько взгляд Вюрца может считаться правильным.

До сих пор, сколько мне известно, только Бертело высказал более подробное мнение о физической изомерии, другие же, как Бутлеров *

* Введение, стр. 61 [76].

и Кекуле*, упоминают о ней только мимоходом, и при этом оказывается, что их взгляды сходны до некоторой степени со взглядом Вюрца. Бутлеров говорит: «еще далеко не уяснен вопрос о той изомерии, которая выражается главным образом в различии оптических свойств веществ (в круговой поляризации), и о том, объясняется ли этот ряд явлений изомериею химическою — различием химического строения, или это будет особый род изомерии, который мог бы получить название физической изомерии». Кекуле, с своей стороны, отличает под именем физических изомеров вещества, различно действующие на плоскость поляризации и не представляющие очевидного химического различия, но ограничивается при этом только различными изменениями камфоры и происходящих из них кислот; видоизменения же терпенов он считает настоящими изомерами. В других случаях, как для виннокаменных и яблочных кислот, для различных сахаров, он употребляет выражение *изомерное изменение*. Иначе понимает этот вопрос Бертело. Он относит к физической изомерии те различные состояния тел, которые вызываются чисто физическими причинами, каковы: свет, теплота, электричество, магнетизм и пр. Изменение, происходящее в телах под влиянием этих агентов, он разделяет на три рода: 1) когда оно продолжается только в то время, пока причина, вызвавшая изменение, не перестает действовать; 2) тело измененное сохраняет свойства, вызванные физической причиной, постепенно переходя, спустя некоторое время, в первоначальное состояние, и 3) тело остается в измененном виде, пока какая-либо новая причина не уничтожит прежнего действия. В эти три разряда он помещает фосфоресценцию, намагничивание, электризование, пересыщение растворов, переплавление (surfusion), закаливание, различные кристаллические состояния и пр. Изменения, происходящие в этих случаях в телах, выражаются преимущественно в их физических свойствах, но часто имеют влияние также и на химическое содержание вещества, делая его способным с бóльшим упорством сопротивляться действию некоторых реагентов. Тем не менее это не зависит от изменения самой

* Lehrb., II, S. 437, 443.

химической частицы, а только от перемены относительного положения первоначальных частиц. Таково различное состояние глинозема и окиси железа, прокаленных при более или менее возвышенной температуре. Сюда же принадлежат различные видоизменения древесины, крахмала и других веществ, составляющих существенные части растительных и животных организмов.— Из этого видно, что Бертело причисляет к физической изомерии довольно обширный круг явлений, но он строго выделяет отсюда все явления поляризации и относит их к одному из важнейших признаков изомерии в собственном смысле.

Едва ли можно сомневаться, что мы никогда не будем в состоянии строго разделить явления изменений химических от физических. По мере того как разработка одной какой-либо группы явлений приводит к более или менее положительным результатам, мы встречаемся с новыми вопросами, которые на очереди дожидаются своего разрешения. В этом заключается прогресс науки, зародыши ее дальнейшего совершенствования. Положим, что определится, сколько химизма заключается в переходе кислорода в озон, то нам, например, предстоит еще решить, от чего зависит способность сернистого бария, приготовленного различным образом, делаться резервуаром, принимающим в себя тот или другой световой луч для того, чтобы снова отдать его в темноте, и т. п. В этом случае тела, фосфоресцирующие под влиянием инсоляции, сходны с нагретым телом, отдающим свою теплоту до тех пор, пока его температура не сравняется с температурой окружающей среды. Но такое, повидимому чисто физическое, явление может быть, подобно инсолированному хлору, соединено с изменением химических свойств. Все подобного рода вопросы ожидают еще своего разрешения в более или менее отдаленном будущем. В настоящее время гораздо интереснее и важнее по обилию относящихся сюда случаев вопрос о том, соединены ли различные явления круговой поляризации с изменением химического строения, а следовательно, и различием химического содержания, или они находятся в зависимости только от разнообразия физической группировки атомов. В отношении органических веществ, обладающих способ-

ностью круговой поляризации, можно сделать два предположения. 1) Различное поляризующее действие зависит от различного относительного расположения частиц, которые могут быть химически тождественны между собою. Оно допускает, следовательно, объяснение явления, исходя от одних физических причин. 2) Свойство это принадлежит самой сущности частицы. Последнее предположение, принадлежащее Био, принимается в настоящее время всеми. По смыслу его, различное изменение поляризованного луча зависит от различия свойства частиц*. С точки зрения физической первая гипотеза объясняет явление в одинаковой мере удовлетворительно, как и вторая. Для оптически действующих одноосных кристаллов в неорганических соединениях предполагают, что свойство это обусловливается известным расположением частиц в кристалле, основываясь на том, что те же самые вещества оказываются недействующими, как скоро переходят в аморфное состояние или в раствор. Органическим веществам, напротив, круговая поляризация свойственна только тогда, когда тело находится в растворе, или в жидком виде, или, наконец, в виде аморфном. Последнее правило, впрочем, имеет исключение: сернокислый стрихнин оказывается действующим как в кристаллическом виде, так и в растворе. Поставляя способность вращательной силы в зависимость от строения кристалла, можно с одинаковым правом сказать, что та же причина действует и в жидкостях, будет ли это раствор или однородное тело. Взаимное расположение частиц относительно проходящего луча здесь может быть таково, что луч претерпевает то же изменение, как и при прохождении чрез пластинку кварца. Как в неорганических веществах тело утрачивает свою способность при переходе в аморфное состояние или в раствор, так в органических оно оптически изменяется, принимая кристаллическую форму. Одним словом, в обоих случаях действие на поляризованный луч может зависеть от известного рода физической груп-

* Био употребляет выражение «molécule», вероятно, в смысле атома, так как частичная теория Гергардта явилась позднее, по новейшим же понятиям все физические функции принадлежат только частице или агрегату частиц.

пировки частиц. Иначе представляется вопрос, если мы вместе с оптическими свойствами обратим внимание и на химическое содержание вещества. Мысль Био является тогда одной из тех гениальных гипотез, которые вполне подтверждаются только последующими открытиями.

В самом деле, рассматривая в совокупности физические и химические свойства изомерных веществ, которым принадлежит свойство круговой поляризации, необходимо приходим к заключению, что она представляет одно из внутренних свойств частицы. Возьмем группу углеводородов $C_{10}H_{16}$, которая, благодаря исследованиям Бертело, лучше других известна в этом отношении. Все изменения, которые претерпевают изомеры скипидара в оптических свойствах под влиянием теплоты, кислот или химических реакций, всегда сопровождаются более или менее резкою переменою других физических свойств, как то: точки кипения, удельного веса и пр.; но что для нас особенно важно, это — изменение химического содержания к различным реагентам. Так, аустрален при нагревании до 250°, переходя из вправо вращающего в аустрапиролен, вращающий влево, в то же время изменяется по отношению к соляной кислоте, образуя прямо $2C_{10}H_{16}.HCl$, между тем как первый дает $C_{10}H_{16}.HCl$. Еще более резки изменения камфенов, происходящие под влиянием кислот и химических реакций. Серная кислота переводит скипидар в теребен, отличающийся отсутствием способности лучевращения и не образующий, подобно скипидару, двух соединений $C_{10}H_{16}.HCl$ и $C_{10}H_{16}.2HCl$, но только $2C_{10}H_{16}.HCl$. Известны также изменения, которые претерпевает скипидар, будучи выделен из $C_{10}H_{16}.HCl$ и $C_{10}H_{16}.2HCl$. Кроме этих случаев, где первоначальный углеводород подвергался действию физических или химических сил, подобные же явления различия встречаем и в угле⟨водо⟩родах, не измененных каким-либо влиянием или по крайней мере принимаемых за таковые. Здесь, как и там, различие вращательной способности всегда соединено с различием физических и химических свойств, из которых последние выражаются преимущественно в способности соединяться с соляной кислотой. Даже гидраты их, сходные по большинству своих

свойств, могут, однако, распознаваться по различной растворимости в воде, и Бертело высказывает мысль, что каждому изомерному видоизменению $C_{10}H_{16}$ соответствует особый алкоголь, хлоргидрат и пр.

Группа сахаристых веществ хотя не представляет в такой степени ре зких примеров зависимости химических свойств от круговой поляризации, но и здесь, как и в камфенах, нельзя не заметить некоторого соотношения между теми и другими. Наконец, при полном тождестве всех свойств правой и левой виннокаменной кислоты, известно, что как скоро они вступают в соединение с веществами, действующими на поляризованный луч, то для каждой кислоты получаются вещества, различные по кристаллической форме, растворимости, количеству кристаллизационной воды, удельному весу, по различному постоянству при нагревании, словом, по всем тем признакам, которые обыкновенно служат для распознавания отдельных химических видов. Если, не обращая внимания на приведенные факты, допустить, что различная вращательная способность обусловливается разностью физического расположения атомов внутри частиц, причем химическое тождество этих последних не нарушается, то хотя это и не будет противоречить гипотезе Био, но как непосредственное следствие отсюда вытекает необходимость новой гипотезы, которая должна быть формулирована таким образом: при одинаковости химического строения физическая группировка атомов может быть различна. Но для этого мы не имеем никаких данных. Если в настоящее время химики ограничиваются только рассмотрением химической связи и зависимости атомов, оставляя в стороне вопрос о их физической группировке, то, тем не менее, едва ли можно отрицать существование тесной связи между тем и другим явлением. Более или менее резкое изменение физических свойств в изомерных телах ясно указывает, что изменение химического строения почти всегда сопровождается также переменой и молекулярной группировки атомов. Таким образом, круговая поляризация, как исключительная принадлежность только некоторых органических тел, может служить, наравне с другими физическими признаками, для распознавания ве-

ществ изомерных в смысле химическом. Если до сих пор в некоторых веществах, оптически различных, не замечается, повидимому, никаких соотношений в изменении химических свойств, то это скорее можно приписать недостатку исследований и неудовлетворительности средств наблюдений. Так, все оптические видоизменения камфор и их производных оказываются химически тождественными, но связь, существующая между камфорной группой и терпенами, заставляет предполагать, что при более внимательном изучении в ней найдутся уклонения, хотя не столь резкие, но подобные тем, которые замечаем в углеводородах $C_{10}H_{16}$. Главное возражение, которое обыкновенно противупоставляют высказанному сейчас взгляду на изомерию оптически действующих веществ, состоит в том, что до сих пор не удавалось еще получить ни одного соединения, вращающего поляризованный луч, путем чисто химическим из элементов. Хотя и есть случаи, когда недействующее вещество переводится химическими реакциями в деятельное, но они составляют исключение, и притом первоначальное вещество всегда было растительного происхождения. Не предрешая вопроса, может ли в этом случае искусство дойти до результатов, до которых достигает природа, должно, однако, принять во внимание то соотношение между изменениями химических свойств и способностью лучевращения, которое мы наблюдаем в большинстве этого рода веществ. Можно скорее усомниться в удовлетворительности наших теорий, не объясняющих подобного рода явления, чем выделять целую группу их, тесно связанных с остальными. Принимая чисто физическую причину, мы устраняем эти явления из области химических исследований и предоставляем решение вопроса физикам. Насколько вредно действуют на направление научных исследований подобные предположения, показало нам мнение Гергардта о невозможности суждения о конституции веществ. Хотя Гергардт понимал это в смысле физического размещения атомов, однако последователи его отрицали возможность разбирать даже химическую связь их и тем остановили на некоторое время постепенное совершенствование наших знаний по части зависимости свойств материи от взаимнодействия сил, присущих ее элементам.

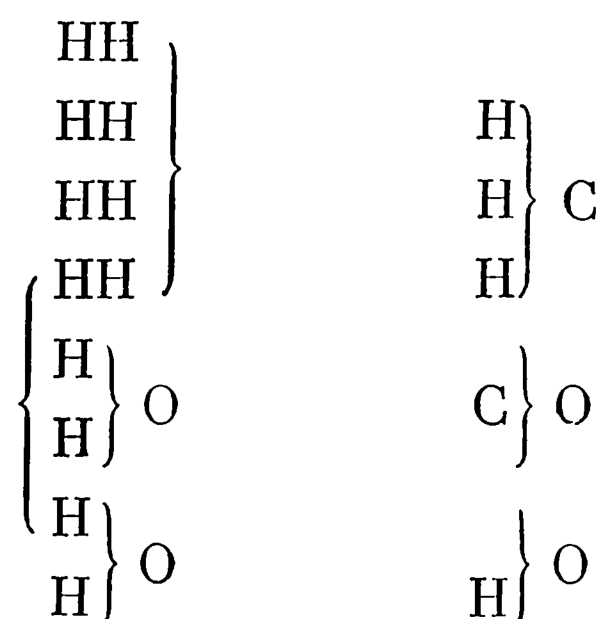
Для полноты изображения настоящего положения вопроса об изомерии и примыкающей сюда конституции органических соединений мне остается еще сказать о Кекуле. Будучи ревностным последователем теории типов, Кекуле является в последнее время приверженцем той же теории, которая подробно развита Бутлеровым под именем химического строения. Но, к сожалению, мы не находим той последовательности в проведении однажды принятой идеи, — последовательности, которой вправе были бы ожидать от Кекуле; даже самая идея, кажется, недостаточно еще ясно сознана. Бутлеров в своей статье «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии»* высказал мнение, что формулы Кекуле заключают ту же мысль, как и формулы Кольбе, только несколько иначе выраженную, в сущности же как те, так и другие суть формулы конституции, и если некоторые из них не отвечают принятым понятиям об атомности, то это не более как случайное явление, не нарушающее целости его взгляда. Действительно, вскоре после этого сам Кекуле высказался в том же смысле. Во 2-м выпуске 2-го тома своего учебника он говорит, что есть два рода рациональных формул: одни представляют не что иное, как формулы превращений (Umsetzungsformeln), другие выражают гипотезу о способе соединения атомов внутри частицы, и таких формул для каждого вещества может быть одна. «В учебнике постоянно отдавалось предпочтение одному роду рациональных формул, именно тем, в которых выражаются взгляды, вытекающие из теории атомности, о способе соединения атомов, составляющих частицу» **. Несмотря на это положительное заявление Кекуле, мне кажется, можно согласиться только с первой половиной мнения Бутлерова. Действительно, формулы Кекуле в большинстве случаев одинаковы с сокращенными формулами строения (конституции), но более строгий разбор его книги приводит на мысль, что тут сходство скорее случайное, чем вытекающее из сущности принципа. Все высказанное Кекуле в теоретической части его учебника настолько

* А. М. Бутлеров, Z. f. Ch., 1863, *6*, 500[77].
** Lehrb., II, S. 245

противоречит вышеприведенным словам, что невольно является предположение: не будет ли это сходство только следствием подобия типических рациональных формул нынешним формулам тех же веществ. При всем различии их внутреннего значения они очень часто сходны по внешнему виду. При господствующей между химиками разрозненности взглядов это сходство может иногда привести даже в затруднение насчет того смысла, в каком должно понимать данную формулу, если для этого нет каких-либо особых указаний.

Каким же образом объяснить это странное противоречие? Причина этому, мне кажется, чисто внешняя. Она кроется в том ненаучном соревновании, переходящем иногда в нетерпимость, которое мы часто встречаем между первоклассными иностранными учеными. Чаще всего оно выражается в спорах о праве первенства на какую-нибудь идею, и бывали примеры, что дело доходило даже до личностей. Всякому, следившему за развитием вопроса о конституции веществ, известно, какое участие принимали в нем Кольбе, Бутлеров, Эрленмейер и др.; между тем, у Кекуле мы не находим на это никаких указаний. Он излагает его так, как бы все, что он говорит, принадлежит ему; на самом же деле разработка вопроса обязана более другим. Ссылки его ограничиваются указанием высказанных когда-то некоторыми химиками мнений, оставшихся без всякого значения для науки и имеющих только археологический интерес. Но Кекуле не ограничивается присвоением себе чужой собственности только в настоящем; ему хотелось бы, кажется, доказать ученому миру, что все, приобретенное наукой в последнее время, для него было ясно гораздо раньше других. В его способе выражений очень ясно видна мысль, которую он хочет внушить читателю, что в его руководстве органической химии, начавшемся в 1859 году, приняты те же взгляды, какие ныне проводятся передовыми людьми науки. Взглянем бегло, насколько это справедливо на деле. Мы вправе были бы ограничиться только теоретической частью 1-го тома, где Кекуле подробно развивает свой взгляд на значение рациональных формул как вообще, так и тех, которые принимаются им. Но, проследив его далее в фактиче-

ской части учебника, остаемся при том же убеждении, которое составляется при чтении введения. Взгляд его на значение типов отличается от прежнего только тем, что к ним присоединено понятие атомности элементов, которое в типах Гергардта проглядывает только в зародышном состоянии. Какую важность придает Кекуле типам, видно уже из того, что каждая рациональная формула постоянно сопровождается у него соответственным типом. Это желание подвести непременно все вещества под определенные типы заставляет его придавать им большее значение, чем они действительно заслуживают, и отодвигать таким образом атомность на второй план. В то же время формула утрачивает простоту и, вместе с тем, нисколько не служит для ясного выражения аналогий. Между многими примерами, где идея типов развивается в ущерб атомности, укажем на формулу уксусной кислоты, которая должна выражать все ее реакции:



Если не принимать типы как механическое выражение реакций, то очень естественно желание видеть в них указание связи элементов в веществах, образом которых они служат. Но в приведенном типе они связаны только скобками. То же самое и во всех сложных и смешанных типах. С целью точнее определить смысл своих формул Кекуле неоднократно повторяет*, что назначение их — показать

---

* Lehrb., I, S. 153, 157, 174, 521, 524.

только метаморфозы веществ и те отношения, в которых они находятся к другим веществам; словом, его рациональные формулы не что иное, как формулы превращений (Umsetzungsformeln), но не конституционные. Вот почему часто для одного вещества он считает возможным давать несколько формул, служащих для показания различных аналогий*. Таким образом оказывается несправедливость слов Кекуле**, что «в учебнике постоянно употреблялись сокращенные (конституционные) типические формулы»[78]. Поводом к такому заблуждению, может быть, послужило упомянутое внешнее сходство обоего рода формул. Но между тем как главное назначение типических формул состоит в выражении реакций данного тела, формулы строения указывают внутреннее химическое взаимоотношение элементов, способность же вещества к известным превращениям вытекает отсюда сама собою. Вот почему для каждого тела может быть только одна конституционная формула, рациональных же типических несколько, и если Кекуле принимает первые, то он не мог сказать, что «выбор той или другой формулы есть дело удобства и такта»***[79].

Посмотрим еще, действительно ли, как говорит Кекуле, типические паи (типический H, Cl и пр.) служат для него способом обозначения элементов, посредственно соединенных с радикалом****? Во всех тех случаях, когда тело может быть отнесено к типу воды и аммиака, и притом, когда типический водород замещен только частию, формулы Кекуле можно принять за сокращенные конституционные, а водород, оставшийся незамещенным, считать связанным с углеродом посредством кислорода и азота. Что же, спрашивается, должны выражать H и Cl как остатки типов $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ и O типа $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, в котором 2H замещены двумя радикалами или од-

* Lehrb., I, S. 151, 156, 157.
** Ib., II, S. 250.
*** Ib., I, S. 221.
**** Ib., II, S. 245.

ним двуатомным? Посредством чего, например, водород связан с радикалом в альдегиде $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ и хлор в монохлоргидрине $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O$ и
Cl

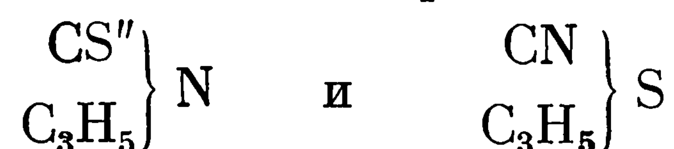
что значит N в соединении с трехатомным радикалом, например $C_3H_5'''\}N$? Во всех этих случаях H, Cl, O и N суть элементы типические, т. е. остатки типов 2H, HCl, H_2O и NH_3, а между тем, все они непосредственно связаны с углеродом. Точно так же трудно понять, каким образом связаны типические элементы во всех телах, которые он причисляет к типам водорода, хлороводорода и многим смешанным, одним словом, во всех тех случаях, когда типическая формула не отвечает конституционной.

В то время когда Кекуле начал издание своего руководства, представление о конституции веществ у большинства химиков не выходило еще из круга, определенного Гергардтом. Но тогда уже ограниченность типических воззрений обнаруживалась все более и более. Понятие атомности внесло новый элемент, указывавший тот путь, по которому следовало идти. Разработка науки в этом направлении только что начинала входить в общее сознание. Высказывались различные соображения на основании уже известных фактов, но, конечно, только в отрывочной форме; ясного сознания тех идей, до которых достигли в последнее время, еще не могло и быть. Справедливость требует заметить, что Кекуле вместе с другими стоял во главе движения, что и отразилось в его учебнике. Там встречаем взгляды, идущие совершенно вразрез со всей остальной его системой. Он указывает, например, на влияние относительного положения атомов и их посредственное соединение в частице, но, тем не менее, такие и подобные им замечания хотя и доказывают дальновидность автора, однако имеют значение только частных случаев, о которых, как он сам выражается, «нельзя еще составить более или менее основательного мнения»*. Они не составляют одной из основных идей, которая бы

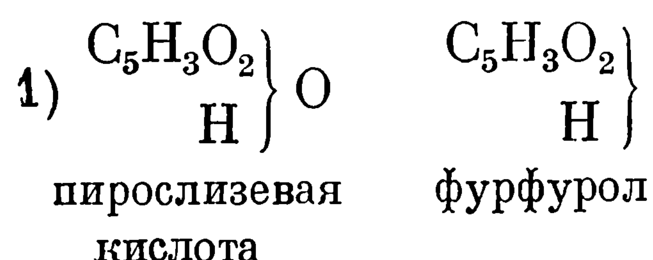
* Lehrb., I, S. 172.

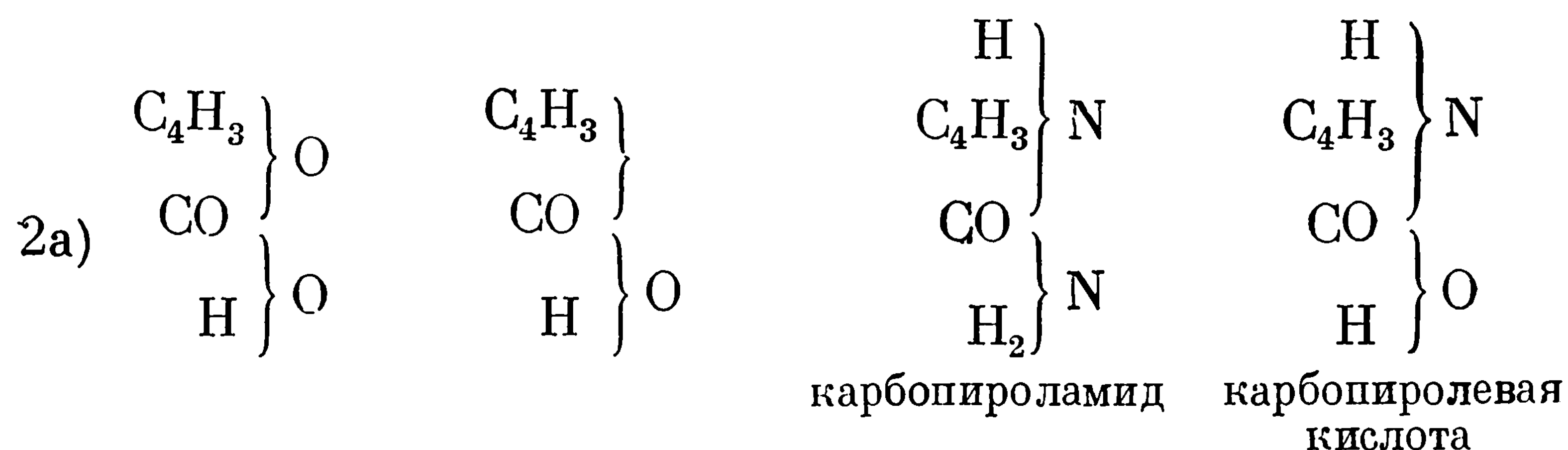
строго была проведена, а, напротив того, типическая теория проведена со всею строгостию, что заставило его даже принять смешанные типы, оставленные теперь почти всеми как излишние, скорее затемняющие смысл формулы, чем удовлетворяющие своему назначению — дать наглядное выражение для большинства превращений.

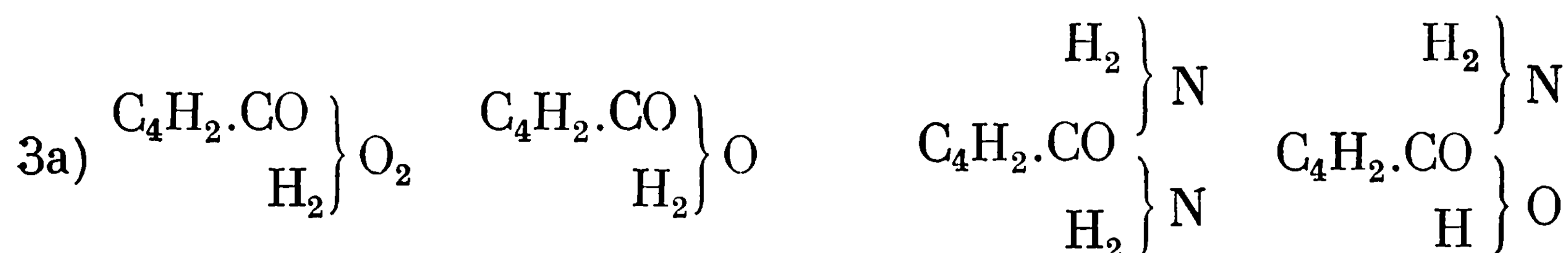
Если обратимся теперь ко второму выпуску 2-го тома, последнему явившемуся доныне, то найдем значительную перемену: в нем не встретим уже ни одного типа[80]. Но это отречение только кажущееся. Нет типов, но смысл формул остался прежний. Так, для сероцианистого аллила у него находим две рациональные формулы*:



Далее для производных пирослизевой кислоты три ряда формул**:



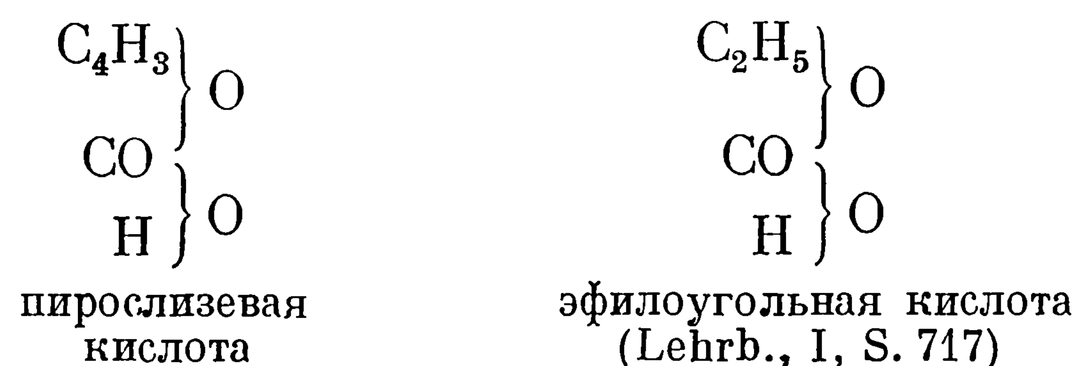




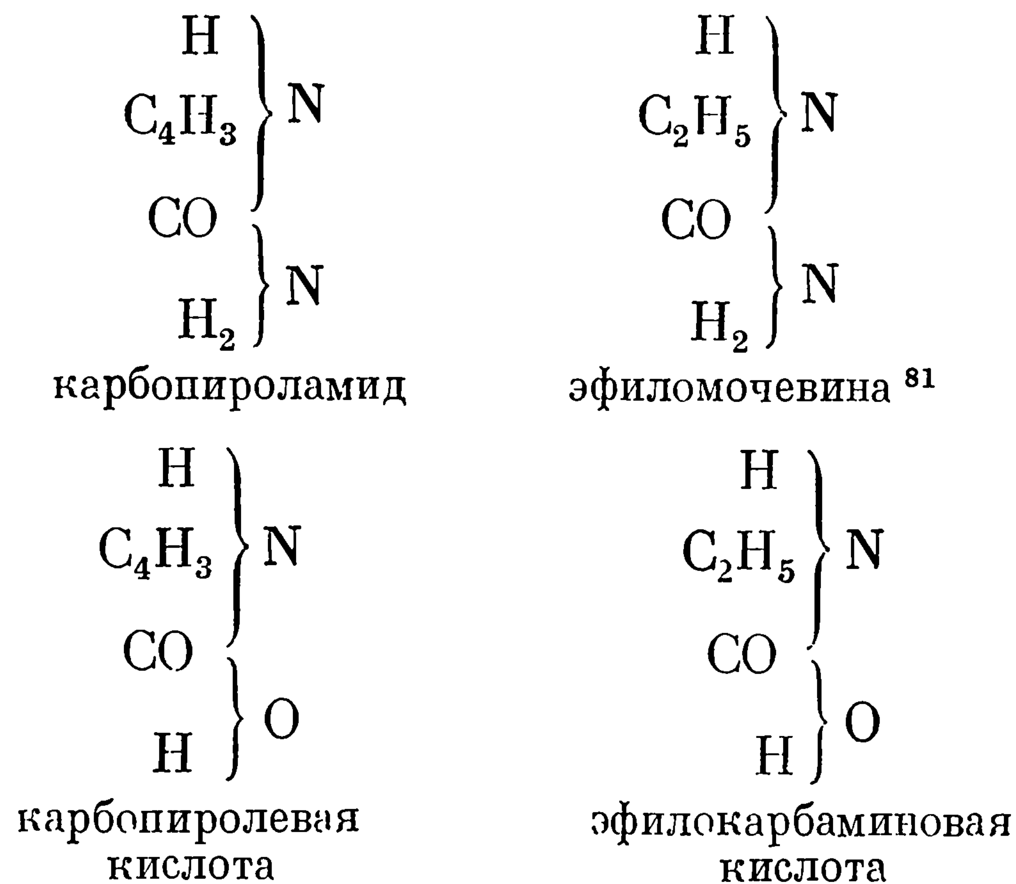
Назначение их, как видно из приложенного к ним объяснения,— выразить различные аналогии. Если же вздумаем применить к ним

* Lehrb., II, S. 272.
** Ib., II, S. 408, 409.

правило Кекуле, по которому они должны выражать способ соединения атомов (химическое строение), то одинаковая группировка углерода в формулах 1-й и 2-й пирослизевой кислоты только тогда становится понятна, когда заранее известно, что они принадлежат одному и тому же телу; в противном случае можно предположить, что во второй 2) заключаются два отдельные радикала, подобно эфилоугольной кислоте:



Точно так же формулы карбопиролевой кислоты и карбопироламида получат совершенно другое значение, если сравним их с эфилокарбаминовой кислотой (ib., S. 696) и эфиломочевиной (ib., S. 698):



Насколько близкими между собой являются приведенные тела по формулам Кекуле, настолько же далеки они на самом деле.

Кекуле не принадлежит к приверженцам различия единиц сродства, а между тем иначе нельзя понять, как он представляет себе

изомерию кислот фумаровой и малеиновой, а также итаконовой, цитраконовой и мезаконовой. По поводу формул, которыми он хотел объяснить эту изомерию, высказаны были частию прямо, частию косвенно замечания, которые выставляли на вид их неудовлетворительность[82], однако те же формулы удержаны им до сего времени.

Несмотря на различные более или менее значительные противоречия, которые встречаются в его учебнике и в отдельных статьях, тон, которым обыкновенно говорит Кекуле о теоретических взглядах других химиков, отличается большою самоуверенностью и небрежностью. Читая его «Betrachtungen über rationelle Formeln» * [83], подумаешь, что все выработанные в последние годы идеи о внутренней связи атомов в частице давно уже были высказаны и проведены в учебнике Кекуле. Если такой способ выражения может быть, по безвредности своей, допущен в журнальной статье, то позволительно желать, чтобы в книге, предназначенной для учащихся, отдавалась должная справедливость каждому. Учащийся придет к ложному заключению, если, положившись на слова Кекуле, сочтет его основателем современной теории конституции. Она не была, подобно унитарной системе, создана одним лицом, но выработалась постепенно трудами многих химиков, между которыми Кекуле, по справедливости, занимает одно из почетных мест. Учебник его, прекрасный во многих отношениях, не может служить, однакоже, для ознакомления с теоретической стороной современной науки. Не следивший за постепенным развитием в последнее десятилетие вопроса о конституции был бы поставлен в большое затруднение, каким образом согласить в его книге предыдущее с последующим. Даже отрешившись от большей части усвоенного из первого тома и руководясь последними словами автора, учащийся не может составить себе отчетливого понятия о настоящем положении вопроса без помощи других источников[84].

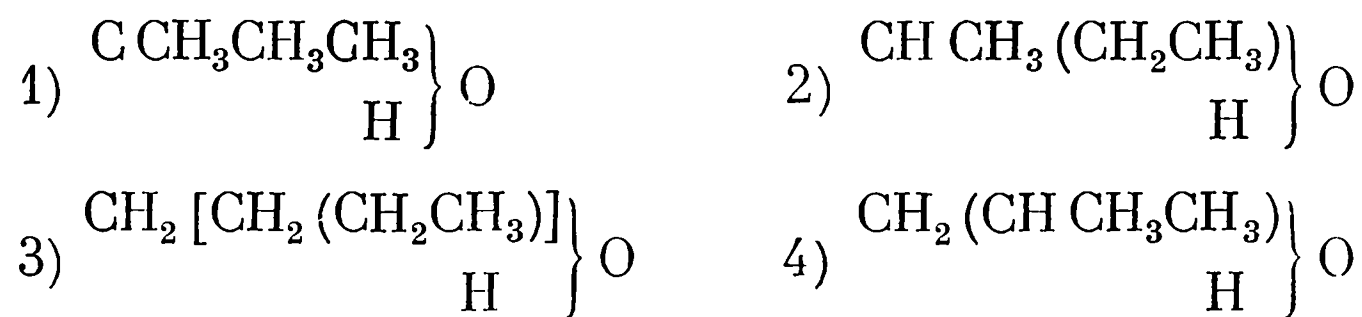
---

* Lehrb., II, S. 246.

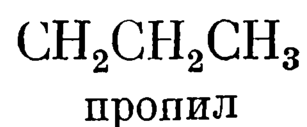
Сопоставляя отдельные взгляды различных химиков на конституцию органических соединений, можно заметить, что все они имеют в виду выразить только относительную конституцию веществ. Еще не настало то время, когда мы будем в состоянии с точностью определить ту меру влияния, которую оказывает известная группировка атомов на все химические и физические свойства соединений. Принимая известное отношение между атомами, составляющими частицу, мы поступаем до некоторой степени произвольно. Это видно уже из того, что все теории, чтоб остаться верными своему основанию — атомности, принуждены допускать взаимное перемещение элементарного сродства внутри частицы, иногда даже независимо от обмена паев между несколькими частицами. Самая атомность, при известной эластичности этого понятия, вносит новый элемент сомнения в верности наших представлений по части относительной связи элементов. До тех пор пока не будут известны все внутренние и внешние условия, заставляющие вещество метаморфозироваться в самом себе, пока не определится, какое количество химической силы вносит известный элемент в общую массу действия, знание истинной конституции невозможно

* * *

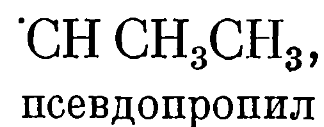
Мы видели, что на основании теории химического строения для предельных алкоголей, начиная с пропильного, возможно существование нескольких изомеров. Для бутильного алкоголя теория дает четыре изомера:



Соответственно изомерным алкогольным радикалам могут быть также изомерные кислоты. Так, каждый из пропилов

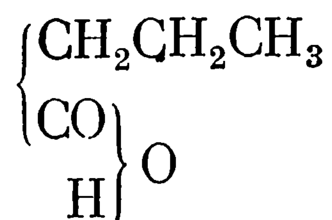


пропил

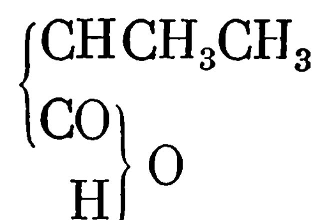


псевдопропил

соединяясь с группой $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$, может образовать особую кислоту

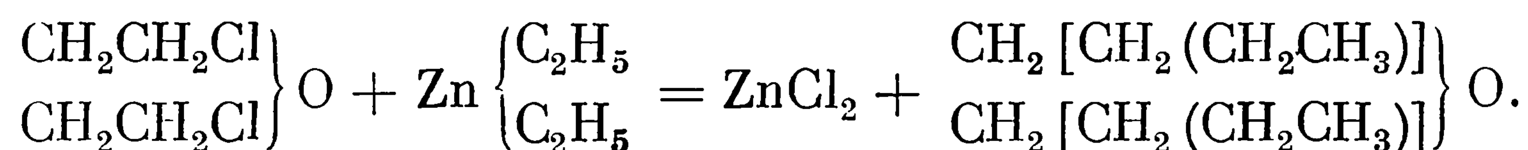


бутириновая кислота



изобутириновая кислота

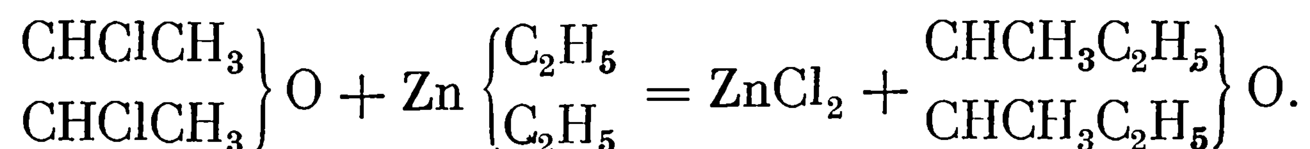
Алкоголь 1) — тримефилированный мефильный получен; с формулой 3) — пропилированный мефильный, предполагается, — бутильный алкоголь брожения. Но, кроме этих двух, известен еще один, полученный де Люйнем из бутилена. Продукты окисления его неизвестны, но, судя по аналогии его содержания с амилен-гидратом, он должен принадлежать к вторичным псевдоалкоголям; следовательно, при окислении даст мефило-эфильный кетон $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO$. К соединениям группы бутильных алкоголей примыкают еще производные, которые недавно получили Бауер и Либен*, действуя цинк-эфилом на моноохлоренный эфильный эфир. Продукт полного замещения хлора имеет эмпирическую формулу бутильного эфира. По химическому строению этот эфир должен принадлежать или нормальному бутильному алкоголю, или вторичному псевдоалкоголю. В первом случае реакция выразится следующим образом:



Если же предположить, что более вероятно, что в охлоренном эфире содержится тот же охлоренный эфил, который мы предполагаем

* A. Lieben, A. Bauer, Z. f. Ch., 1862, *5*, 309.

в хлористом охлоренном эфиле, то получится вещество с радикалом псевдобутилом:



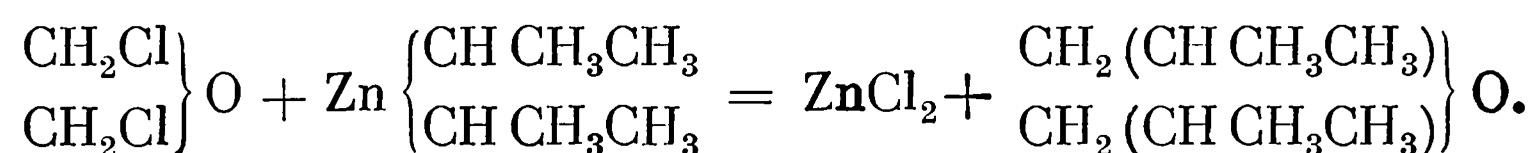
$$\left.\begin{matrix}CHClCH_3\\CHClCH_3\end{matrix}\right\}O + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. = ZnCl_2 + \left.\begin{matrix}CHCH_3C_2H_5\\CHCH_3C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

За вероятность последнего предположения говорит точка кипения замещенного эфира — около 132°, между тем как эфир обыкновенного бутильного алкоголя кипит около 100°.

Алкоголи 1) и 2) суть псевдоалкоголи, но последний 4) — псевдопропилированный мефильный — принадлежит к изоалкоголям и должен дать соответствующую кислоту — изобутириновую. Изучение двух последних веществ представляет особый интерес тем более, что из ряда изоалкоголей и кислот не получено ни одного, где бы с достаточной вероятностию можно было судить о их конституции. Хотя бутириновая кислота представляет одно из наиболее исследованных органических веществ, однако нельзя того же сказать о бутильном алкоголе. Обыкновенно оба соединения ставят одно к другому в те же отношения, в каких находятся эфильный алкоголь с уксусной кислотой. Это было вероятно, пока не сделались известны изомерные предельные алкоголи и теория, оправданная до некоторой степени опытом, не предсказывала таких изомеров, которые весьма мало могут отличаться от известных нам соединений. Связь бутириновой кислоты с бутильным алкоголем брожения основывается на единственном факте, указанном Вюрцем, что при действии на этот алкоголь расплавленного едкого кали образуется бутириновая соль. Как ни естественна эта реакция, но прошлогодние исследования Михаельсона, сделанные в лаборатории Вюрца, над продуктами окисления бутильного алкоголя двухромокислым кали и серной кислотой бросают некоторую тень подозрения на прежний факт. Этому химику не удалось получить бутириновой кислоты с совершенно определенными свойствами; происходили преимущественно производные пропионовые. Наконец, образование при опыте Вюрца бутириновой соли не может еще служить ручательством за тождество этой кислоты с кислотой брожения без внимательного сравнения обеих кислот, чего, кажется, не было

сделано Вюрцем. Таким образом, изучение изобутильного алкоголя и изобутириновой кислоты имеет еще тот интерес, что разрешает вопрос: действительно ли алкоголь из фузеля[85] есть настоящий гомолог винного спирта? В то же время определялись истинные его отношения к бутириновой кислоте. Могло оказаться, что они действительно так называемые нормальные соединения, или наоборот, или же, наконец, одно из веществ есть изосоединение, а другое — нормальное.

Эти соображения побудили меня избрать предметом своего исследования изобутильный алкоголь и изобутириновую кислоту. Путь, которым приходилось при этом идти, представлял некоторые затруднения, потому я достиг до настоящего времени только части желаемого результата. Чтобы получить производное изобутила, содержащего псевдопропил, очевидно нужно было идти от псевдопропильного алкоголя, полученного Фриделем, и производных мефильного алкоголя. Можно ожидать, что при действии цинк-псевдопропила на монохлоренный мефильный эфир образуется изобутильный эфир, согласно уравнению:



$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O + Zn\left\{\begin{matrix}CH\,CH_3CH_3\\CH\,CH_3CH_3\end{matrix}\right. = ZnCl_2 + \left.\begin{matrix}CH_2\,(CH\,CH_3CH_3)\\CH_2\,(CH\,CH_3CH_3)\end{matrix}\right\}O.$$

Отсюда, переводя радикал в галоидное соединение, переход к самому алкоголю уже не представляет больших затруднений. Но неизвестность цинк-псевдопропила и трудность получения в чистом виде монохлоренного мефильного эфира заставляли обратиться к другим способам. — Изокислота, кроме окисления соответствующего алкоголя, может происходить также из нитрила. Я избрал на первый раз этот способ как для получения изобутириновой кислоты, так и изобутильного алкоголя. Последний надеюсь получить превращением цианистого псевдопропила посредством водорода in statu nascenti в изобутиламин, согласно реакции, указанной Мендиусом для цианистого мефила и эфила*. При действии на амин азотистой кислоты должен

* O. Mendius, Ann., 1862, *121*, 129.

образоваться азотистый эфир изобутильного алкоголя, а этот последний разложением щелочами даст самый алкоголь.

Чтобы получить цианистый псевдопропил, я действовал иодистым пропилом [86], приготовленным по способу Фриделя, на циан-калий в алкогольном растворе. Образовавшийся продукт, по отгонке от твердого остатка, прямо обрабатывался едким кали, причем замечалось выделение аммиака. Когда выделение газа прекратилось, жидкость была выпарена досуха и оставшаяся соль перегнана с разведенной серной кислотой. Водный дистиллят имел запах бутириновой кислоты и по насыщении его окисью свинца дал соль, которая при разложении минеральными кислотами отделяет сильный запах бутириновой кислоты. Незначительное количество полученной свинцовой соли не позволило сделать дальнейших наблюдений. Раз убедившись, что реакция идет в том направлении, как предполагалось, следовало только отыскать более удобный способ получения иодистого псевдопропила. Тот, которым я пользовался, не обещал больших удобств для получения за раз значительных количеств материала. Более полуфунта ацетона после двухнедельного действия амальгамы натрия дали не более 20 г нечистого алкоголя, из которого получено около 30 г иодистого пропила. — Недавно Симпсон указал, что иод-аллил помощию газообразной иодистоводородной кислоты весьма легко восстановляется в иод-пропил, сходный по точке кипения с иодистым псевдопропилом Фриделя. Так как пропилен, происходящий из иодистого аллила, дает псевдоалкоголь, то можно было ожидать, что оба иодпропила будут тождественны, в чем я действительно и убедился. Следуя с точностью предписанию Симпсона, я получил, однако, продукт с замечательно постоянной точкой кипения 89°, между тем как Симпсон дает для полученного им продукта 93—95°. Это кажущееся противоречие, вероятно, можно объяснить большей чистотой употребленного мною иодистого аллила* и, может быть, тем, что для

* Иодистый аллил приготовлен был следующим образом: 270 г продажного глицерина, разбавленного равным объемом воды, вливалось в реторту, в которую прибавляется еще 300 г иоду, так чтобы вся смесь занимала не более четверти вместимости реторты. Фосфор в количестве 80 г прибавляется маленькими

полного окончания реакции я пропускал иодистоводородную кислоту до тех пор, пока сильно дымящаяся жидкость после суточного стояния в плотно закрытой колбе отделяла еще значительное количество газообразной кислоты. Полученный этим способом иодистый пропил в чистом состоянии представляет совершенно бесцветную жидкость, на свету принимающую фиолетовое окрашивание; запах ее напоминает иод-эфил. При нагревании его с уксуснокислым серебром образуется уксусный пропил и некоторое количество свободной уксусной кислоты. Промытый раствором соды и высушенный хлористым кальцием эфир перегонялся, и бóльшая часть его перешла от 85—90°. Не подвергаясь дальнейшему очищению, он был омылен едким кали, и полученный алкоголь в сыром виде окислялся двухромокислым кали с серной кислотой. Из жидких продуктов окисления, кроме ацетона, получается уксусная кислота, которая образуется на счет дальнейшего окисления, как это уже известно для ацетона. Таким образом, оба иодистые пропилы, кроме сходства точки кипения, дают один псевдоалкоголь. Что же касается до точки кипения иодистого псевдопропила, которую Фридель определяет 90—95°, то она, как и в предыдущем случае, зависит от нечистоты вещества, что я заметил, приготовляя его из той части продукта действия амальгамы на ацетон, которая перегоняется 80—90°.

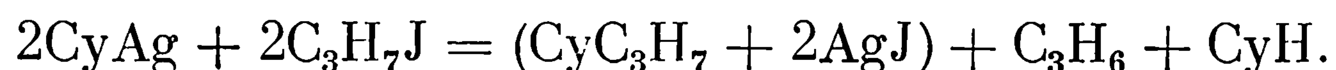
кусочками; при этом в начале реакции каждый прибавленный кусок реагирует сильно, с отделением воспламеняющихся паров. Когда таким образом чрез небольшие промежутки введется около половины всего взятого фосфора, при частом перемешивании жидкости, весь иод переходит в раствор, и остальное количество фосфора может быть прибавлено в два или три раза. Смесь нагревается некоторое время в песчаной бане и затем перегоняется до тех пор, пока переходит иодистый аллил. Полученный продукт совершенно бесцветен. Из всех испытанных мною способов этот я нахожу самым лучшим, так как он дает возможность получать за один раз произвольное количество продукта без особенных хлопот. Его можно рекомендовать, впрочем, только в таком случае, когда имеют в виду переработать иодистый аллил в иодистый псевдопропил, потому что этот последний составляет около половины количества всего сырого продукта и даже, при некотором избытке иода и фосфора, получается чистый иодистый псевдопропил.

Хотя образование цианистого псевдопропила может идти при нагревании спиртового раствора иодистого псевдопропила с цианистым калием в колбе, соединенной с обратно поставленным холодильником, но весьма медленно. После четырехдневного нагревания в водяной бане значительная часть иодистого пропила остается еще неразложенною. Удобнее вести реакцию в запаянных трубках, употребляя смесь иодистого псевдопропила с четырьмя объемами алкоголя и избытком цианистого потассия[87]. После двухдневного нагревания такой смеси при 100° получается темнокоричневая жидкость, которая после перегонки оказалась содержащею небольшое количество иодистого пропила, а потому снова нагревалась в продолжение суток с цианистым калием. При открытии трубок выделялось немного газа, горящего светлым пламенем. По окончании реакции жидкость при перегонке начинает кипеть около 60° и до 80° переходит вся. Она содержит свободную синильную кислоту и, кроме того, имеет особенный, неприятный запах, характеризующий некоторые циановые соединения. Пробы получить отсюда цианистый псевдопропил в чистом виде показали, что это довольно затруднительно.

В надежде иметь более чистый продукт я нагревал иодистый пропил с эквивалентным количеством цианистого серебра. Но в этом случае получается еще менее удовлетворительный результат. После нагревания около двух часов в водяной бане начиналась реакция, которая сопровождается отделением синильной кислоты и газа, соединяющегося с бромом; судя по точке кипения бромистого соединения, это был не что иное, как бромистый пропилен. По мере того как реакция приходила к концу, содержимое колбы постепенно разжижалось и под конец все превратилось в густую жидкость, подобную терпентину, с особенным, в высшей степени неприятным запахом. При охлаждении она застывает в твердую кристаллическую массу, не растворимую в воде и алкоголе. При кипячении с соляной кислотой выделяет, повидимому, иодистое серебро. При тех же условиях раствор едкого кали изменяет его только отчасти, восстановляя металлическое серебро. Сравнительный опыт показал, что подобная же реакция происходит и с иодистым эфиром, с тою только разницей, что не образуется свобод-

ной синильной кислоты и эфилена. Полученная густая жидкость застывает в массу кристаллического сложения, растворимую в цианистом калии.

Оставляя на время эту реакцию без дальнейшего исследования, я предполагаю, что кристаллические вещества в обоих случаях представляют соединения цианистого радикала с иодистым или цианистым серебром, подобные тем, которые получил Гессе для цианистого мефила и хлористого олова, хлористой платины, цианистой ртути и др. Тогда, для первого случая, реакция с иодистым псевдопропилом выразится следующим уравнением:



$$2CyAg + 2C_3H_7J = (CyC_3H_7 + 2AgJ) + C_3H_6 + CyH.$$

Нечистый цианистый пропил прямо, как он получается после реакции с KCy, при кипячении с едким кали отделяет большое количество аммиака. Чтобы достигнуть полного разложения, необходимо довольно продолжительное нагревание и под конец в запаянных трубках в водяной бане. Отогнанный от твердого остатка алкоголь начинает кипеть около 60° и содержит эфирную жидкость с запахом, напоминающим обыкновенный эфир. Оставшаяся калийная соль выпарена досуха в водяной бане и разложена разведенной серной кислотой, которая выделяет органическую кислоту в виде маслообразного слоя на поверхности соляного раствора. После нескольких перегонок она представляла бесцветную жидкость с постоянной точкой кипения 152—153° (с поправкою). Запах ее совершенно сходен с бутириновой кислотой, хотя не остается так же долго на руках и на платье. Анализ серебряной соли дал состав бутириновой кислоты.

0,1650 и 0,2035 серебряной соли оставили после прокаливания 0.0925 и 0,1135 серебра, что отвечает 56,09 и 55,77%. Бутириновое серебро содержит 55,38% серебра.

По определению Коппа, бутириновая кислота брожения кипит при 157° при нормальном давлении 760 мм. Более низкая точка кипения как полученной мною кислоты, так и цианистого псевдопропила, сравнительно с бутиронитрилом из бутиринового аммиака — по Дюма он кипит при 118,5° (108,5°?),— заставляла предполагать, что я имел

дело действительно с изобутириновой кислотой, что и подтвердилось изучением некоторых ее солей.

По свидетельству Пелуза и Жели, известковая соль бутириновой кислоты брожения весьма легко растворима в холодной воде и трудно в горячей, так что раствор, насыщенный при обыкновенной температуре, при нагревании выделяет почти всю соль в кристаллическом виде. Я могу это вполне подтвердить с добавлением, что выделяемая при этом соль имеет вид мелких чешуек, которые по охлаждении раствора снова растворяются. Упомянутые химики говорят, что бутириновая известь[88] кристаллизуется в маленьких тонких иглах, содержащих кристаллизационную воду, которую они легко теряют на воздухе. При свободной кристаллизации соли над серной кислотой я получил весьма тонкие, плоские и совершенно прозрачные, блестящие прямоугольно-призматические листочки, жирные на ощупь и не терявшие в весе ни над серной кислотой, ни при нагревании в водяной бане.

Изобутириновая известь во всех упомянутых случаях содержится совершенно обратно. Она гораздо легче растворима в горячей воде, и при быстром охлаждении раствор, насыщенный при кипении, застывает в массу мелких игольчатых кристаллов. При медленной кристаллизации получаются длинные призмы, на воздухе быстро выветривающиеся. Каждый кристалл состоит из нескольких тонких призм, сплоченных вместе по длине. Два определения кристаллизационной воды дали числа, отвечающие $2(C_4H_7O_2)Ca + 5H_2O$.

0,1335 и 0,2225 потеряли воды 0,0375 и 0,0630, что составит 28,12 и 23,31%. Формула требует 29,60%.

Так как Пелуз и Жели дают точку кипения бутириновой кислоты около 164°, я же употреблял кислоту, кипящую при 157°, то некоторое несходство моих наблюдений относительно кристаллической формы и содержания воды в известковой соли могло зависеть от примесей высших кислот. Действительно, прибавление небольшого количества капроновокислой извести к насыщенному при обыкновенной температуре раствору бутириновой соли изменяет несколько ее

растворимость. При нагревании весь раствор наполняется мелкими кристаллами, которые при кипячении снова отчасти растворяются, между тем как чистая соль при этих условиях почти вся выделяется из раствора. Микроскопическое исследование показало, что мелкие кристаллы совершенно сходны с образующимися при свободной кристаллизации. Хотя этот опыт показал, что растворимость бутириновокислой извести несколько изменяется от примесей, между тем как изобутириновая соль при этом нисколько не изменяется, однако противоречие относительно кристаллического вида и кристаллизационной воды остается пока неразрешенным.

Серебряная соль изобутириновой кислоты кристаллизуется из горячего раствора в блестящих чешуйках, которые под микроскопом оказываются плоскими прямоугольными призмами. Бутириновая соль при тех же условиях дает мелкие иголки, под микроскопом — игольчатые призмы.

Изобутириновый эфил, приготовленный действием иодистого эфила на изобутириновое серебро, сходен с эфиром нормальной кислоты, но, кажется, кипит немного ниже (около 112°).

Алкогольная жидкость, перешедшая от 60—80° при отгонке от изобутиринового кали, содержит особый эфир, который всплывает на поверхность, если жидкость развести водой. После нескольких перегонок и высушивания металлическим натрием он имел постоянную точку кипения 54—55°. Запах его сильно напоминает обыкновенный эфир, но имеет особый оттенок. Сравнение с эфиром, полученным действием иодистого псевдопропила на алкоголят натрия, показало, что это был *псевдопропилоэфильный эфир*. Образование его в этом случае можно объяснить действием иодистого псевдопропила на алкоголь.

Из этих результатов видно, что полученная мною изобутириновая кислота изомерна с бутириновой кислотой брожения, а не тождественна, как предполагает Эрленмейер. Может быть, что при брожении образуется некоторое количество изокислоты, но главная масса состоит, несомненно, из кислоты нормальной. Изобутириновая кислота представляет первый пример изомерии между одноосновными кислотами жирного ряда.

Хотя нельзя еще с достаточной вероятностию указать на существование высших ее гомологов, но из тех немногих сведений, которые мы имеем в настоящее время, есть некоторые данные, позволяющие думать, что между известными уже кислотами, полученными различным путем, при более подробном исследовании окажутся изомеры. Вот эти данные. 1) Капроновая кислота из цианистого амила кипит при 198°; та же кислота из кокосового масла — при 202—209°. Известковая соль последней кристаллизуется, по Фелингу, в блестящих четырехугольных листочках; по моим наблюдениям, соль кислоты, приготовленной из цианистого амила, из горячего и холодного раствора кристаллизуется в призматических иглах, подобных изобутириновой извести, но не выветривающихся [89]. 2) Есть две кислоты, принимаемые некоторыми за тождественные, а именно: энантиловая, полученная окислением клещевинного масла, и энантовая, найденная Либихом и Пелузом в продуктах перегонки вина; они дают ей формулу $C_{14}H_{14}O_3$ (C=6, O = 8)[90]. Кислота эта отличается от энантиловой мягкой маслообразной консистенцией и разлагаемостью при перегонке на воду и ангидрид. Этим последним свойством она напоминает отчасти некоторые из псевдоалкоголей. Ее эфильный эфир кипит 225—230°, а энантиловый при 187°. Наконец, 3) каприловая кислота из коровьего масла, по Фелингу, застывает ниже +12° (Гергардт, Traité, при +10°); та же кислота из сивушного масла, по наблюдениям Перро, застывает при —3° и плавится при +6°. Точка кипения в обоих случаях одинакова.

Само собою понятно, что при прежних знаниях об изомерии внимание химиков недостаточно обращалось на эти уклоняющиеся результаты; их не старались проследить далее, и, таким образом, остается под сомнением как изомерия, так и тождество всех упомянутых веществ [91].

Я приведу здесь еще результат моих наблюдений над соединением эфило-аллильного эфира с бромом, которые были сделаны в прошедшем году, но до сих пор оставались не публикованными.

Недавно я указал, что аллильный алкоголь, соединяясь с бромом, дает вещество с формулой дибромгидрина*. Не считая тождество обоих тел вполне доказанным, я назвал свое соединение бромистым аллилалкоголем. После того я убедился, что непредельные соединения могут принимать в свой состав два пая галоида не только тогда, когда они находятся в свободном состоянии, но, как и следовало ожидать, углеродистый радикал сохраняет эту способность, будучи соединен с другими углеродными группами, достигшими предела насыщения углеродного сродства. Эфило-аллильный эфир соединяется так же легко с бромом, как и аллильный алкоголь. Чтобы умерить реакцию, эфир, кипящий 60—70°, смешивается со спиртом и бром прибавляется понемногу, пока происходит ⟨о⟩бесцвечивание. Промытый водой и высушенный хлористым кальцием продукт начинает кипеть около 80°, отсюда термометр быстро возвышается до 180°, и главная часть переходит 190—200°. При новой перегонке ее собраны отдельно части с точкой кипения 193—195° и 198—201° и анализированы.

I. 0,2454 г вещества (193—195°) дали 0,3748 г бромистого серебра.
II. 0,3540 г вещества (198—201°) дали 0,5346 г бромистого серебра, что отвечает:

	найдено I	найдено II	теория для $C_5H_{10}Br_2O$
Br =	64,75%	64,23%	65,04%

Анализ I показывает, что настоящая точка кипения бромистого эфило-аллильного эфира лежит около 195°. Вещество это представляет жидкость, в чистом состоянии бесцветную, буреющую при стоянии в стклянке, закупоренной корковой пробкой; при перегонке отчасти разлагается; запах его — несколько эфирный, напоминающий дибромгидрин. Соответствующий хлористый эфило-аллильный эфир получается аналогичным способом и не отличается никакими особыми внешними признаками. Кипит около 165°.

* В. В. Марковников, Z. f. Ch., 1864. 7, 68.

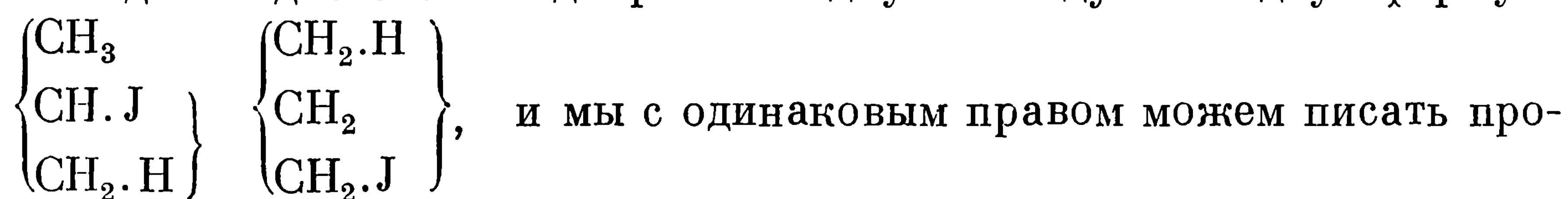
Первоначальная цель получения как бромистого аллильного алкоголя, так и описанного эфира состояла в замещении в них брома мефилом при действии цинк-мефила и получении амильного алкоголя или его изомера. Не достигнув желаемого результата с алкогольным соединением, я надеялся получить более удовлетворительную реакцию с обромленным эфиром. Если к эфирному раствору бромистого соединения приливать в холоде цинк-мефил, то происходит реакция с выделением газа. По отгонке эфира и избытка цинк-мефила жидкость нагревалась в запаянной трубке в продолжение пяти часов до 150°. При этом не замечалось в ней никакого изменения, и при обработке водой она разлагается, образуя окись цинка и выделяя первоначальный продукт, в чем я убедился анализом.

0,2645 г вещества дали 0,4037 г бромистого серебра, что отвечает 64,98%.

Так как и в этом случае не происходит замещения брома, то реакция оставлена без дальнейшего исследования [92]. Относительно характеристики бромистого эфира остается упомянуть еще, что он, подобно тому как это было мною указано для алкогольного производного, восстановляется амальгамой натрия в первоначальный эфир.

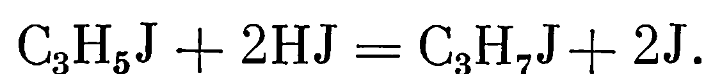
Происхождение псевдопропиловых соединений позволяет вывести некоторые соображения относительно химического строения пропилена и других близких к нему веществ. Я считаю весьма вероятным, что если элементы, присоединенные к непредельным группам, выделяются при реакциях так, что вещество распадается на прежние группы, то при этом освобождается то же углеродное сродство, которое было свободно до их соединения. Подобно тому как весь бром, присоединившийся к аллильному алкоголю или эфило-аллильному эфиру, выступает из соединения при действии рождающегося водорода, так и иодистый псевдопропил выделяет тот же водород, который был введен в соединение в виде иодоводорода, так что первоначальное строение пропилена остается нисколько не измененным. Элементы HJ, соединяясь с пропиленом, остаются как бы связанными между собою

и при удобных условиях тотчас выделяются; вследствие этого вся частица является в состоянии неустойчивого равновесия молекулярных сил. Это рассуждение нимало не заставляет, однако, предпочитать для иодистого псевдопропила одну из следующих двух формул:



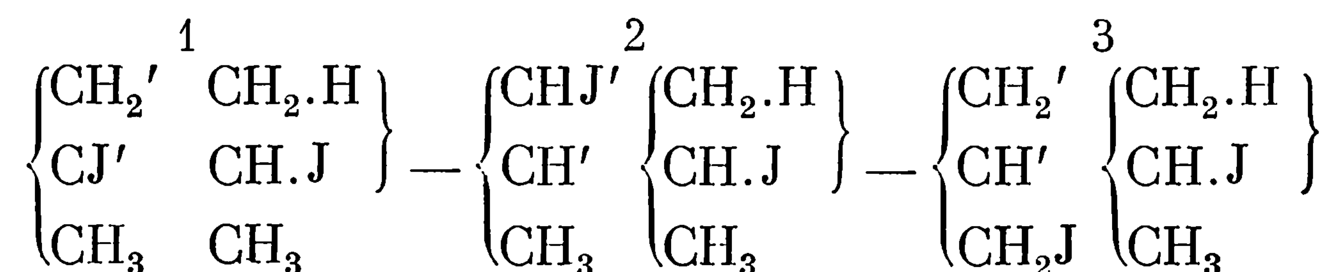
$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH.J \\ CH_2.H \end{matrix}\right\}$ $\left\{\begin{matrix} CH_2.H \\ CH_2 \\ CH_2.J \end{matrix}\right\}$, и мы с одинаковым правом можем писать пропилен $CH_2CH_2CH_2$ или CH_2CHCH_3[93]. Но иод в иодистом псевдопропиле стоит очевидно на месте водяного остатка псевдопропильного алкоголя $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH.HO \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, следовательно — формула того пропилена, который содержится в иодистом псевдопропиле, должна быть CH_2CHCH_3, а так как псевдопропильные производные происходят прямым присоединением пропилена, то и свободному пропилену принадлежит та же формула, и он может быть назван псевдопропиленом в отличие от пропилена, который произойдет из пропильного алкоголя.

Обратимся теперь к происхождению иодистого псевдопропила из иодистого аллила. Самое естественное объяснение этой реакции будет таково, что сначала иод замещается водородом и псевдопропилен в момент образования соединяется с иодоводородом:



$$C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + 2J.$$

Из всех девяти теоретически возможных формул иодистого аллила[94]* только три отвечают такому превращению:

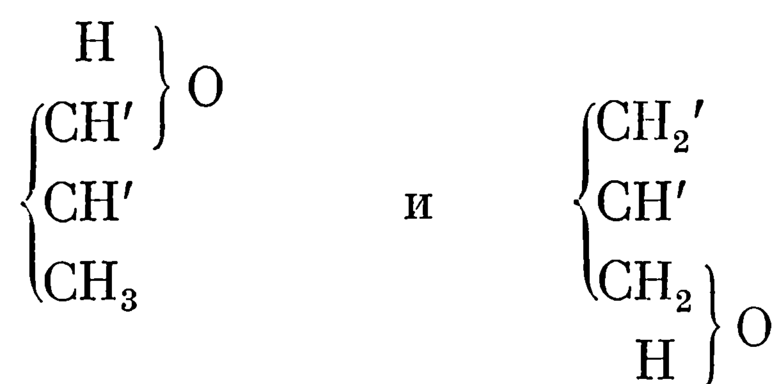


$$\overset{1}{\left\{\begin{matrix} CH_2' & CH_2.H \\ CJ' & CH.J \\ CH_3 & CH_3 \end{matrix}\right\}} - \overset{2}{\left\{\begin{matrix} CHJ' \\ CH' \\ CH_3 \end{matrix}\right. \left\{\begin{matrix} CH_2.H \\ CH.J \\ CH_3 \end{matrix}\right\}} - \overset{3}{\left\{\begin{matrix} CH_2' \\ CH' \\ CH_2J \end{matrix}\right. \left\{\begin{matrix} CH_2.H \\ CH.J \\ CH_3 \end{matrix}\right\}}$$

Если же производное ацетона $\left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CCl \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ (другой формулы ему

* В. В. Марковников, Z. f. Ch., 1864, 7, 68.

нельзя дать по способу его происхождения из $\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CCl_2\text{—}HCl) \\ CH_3 \end{array}\right.$ не тождественно с хлористым аллилом, то остаются только две (2 и 3) возможные формулы. Таким образом, для иодистого аллила возможны только 2-я и 3-я формулы, а следовательно — и для аллильного алкоголя:



Я должен заметить, что все эти соображения вероятны только в том случае, если оставим в стороне возможность внутреннего перемещения атомов, уже существующих в частице, которое совершается иногда в зависимости от двойных разложений, но может происходить также и независимо от них, как, например, превращение бромистого этилидена в бромистый эфилен. И мы должны поступать таким образом, как скоро не имеем никаких указаний на такое перемещение; в противном же случае следует отказаться от всяких рассуждений о конституции веществ, как от бесполезной траты времени.



К ИСТОРИИ УЧЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ [1]

Zeitschrift für Chemie, 1865 [2], *1*, 280—287

Представления об атомности элементов возникли из оставленного ныне учения о типах Жерара.— Эти представления являются основой всех современных теоретических рассуждений и, в числе других, также защищаемого профессором Бутлеровым учения о химическом строении молекул. Наряду со значительным сходством главных принципов, на которых основываются новейшие теоретические рассуждения, в них встречаются все же некоторые существенные разногласия, одно из которых заключается во взглядах, касающихся различия единиц сродства полиэквивалентных атомов. В то время как некоторые химики считают необходимым принять это различие, другие полагают, что оно является мало оправданным и что сначала необходимо попытаться со всей последовательностью провести другую гипотезу, служащую для объяснения конституции химических соединений. Эта последняя гипотеза относится в основном к способу химической связи отдельных атомов в молекуле и влиянию, которое эти атомы оказывают на химический характер друг друга; это — учение о пунктах приложения химических сил сродства элементарных атомов и учение о химическом строении молекул. Оба взгляда близки друг к другу, и, несомненно, надо отдать Кольбе честь в том, что он впервые высказал существенную для обеих точек зрения идею о пунктах приложения сродства [2] и тем самым дал первый толчок одному из важнейших направлений современной химии. Однако, несмотря на сходство в прин-

ципе, оба учения в своем дальнейшем развитии не совпадают: кроме половинной величины атома для O, S и т. д., Кольбе, говоря о внутри- и внерадикальном кислороде угольной кислоты и т. д., повидимому, допускает различие единиц сродства карбонила ($C_2 = C$); он полагает, далее, что в некоторых случаях необходимо считать углерод трехатомным, тогда как Бутлеров считает все это недопустимым. Необходимость суждения о химическом строении, на что Бутлеров указывал уже более трех лет тому назад, признана в настоящее время со многих сторон, чему имеется ряд свидетельств в новейшей химической литературе*, при этом, однако, выражение «химическое строение» едва ли всегда сохраняет свое значение, приданное ему первоначально Бутлеровым. Наряду с Бутлеровым это выражение употребляет главным образом Гейнц (Ann., 1864, *132*, 21); и действительно, все данные им формулы, если рассматривать их в смысле химического строения Бутлерова, соответствуют взглядам последнего на химическую природу этих соединений. Недавно Гейнц опубликовал свои взгляды на химическое строение (там же). Так как я разделяю бóльшую часть взглядов Бутлерова, считаю нужным отметить, что данное Гейнцем определение химического строения не совсем соответствует значению, которое было первоначально придано этому слову. Бутлеров не раз старался разъяснить это значение в своих теоретических статьях и в своем новом труде («Введение к полному изучению органической химии», 1-й выпуск, Казань, 1864, на русском языке); поэтому я считаю здесь излишним еще раз возвращаться к этому предмету. Однако я должен подчеркнуть, что в то время как Гейнц *в своем определении* совершенно оставляет без внимания атомность элементов[4], Бутлеров считает атомность главным принципом, на ко-

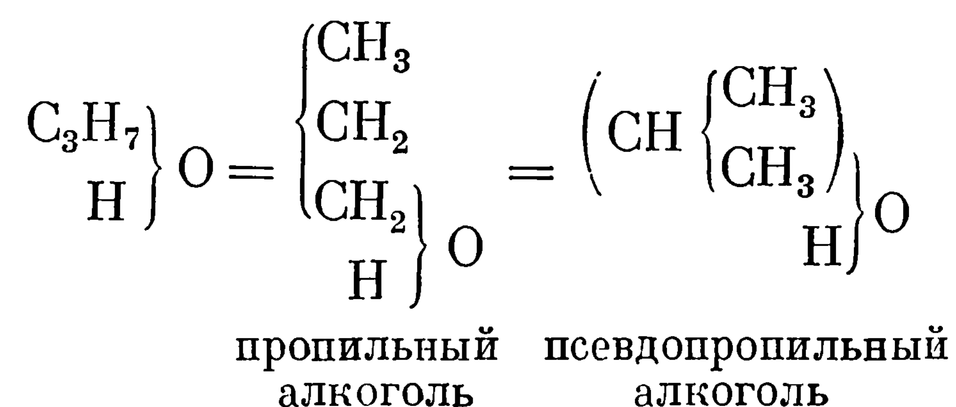
---

* В качестве примера я хочу привести лишь слова Вюрца из его статьи об атомности элементов (Bull. Soc. chim., октябрь 1864, [2], *2*, 252): «В химических соединениях важно рассматривать роль, которую играют элементы, и особенно многоатомные элементы, служащие связью в молекуле, *соединяя ее различные части*». Одновременно следует заметить, что о различии между атомами с четным и нечетным числом единиц сродства, принятом Уильямсоном (там же, 257), есть упоминание уже у Бутлерова в его статье «О химическом строении»[3].

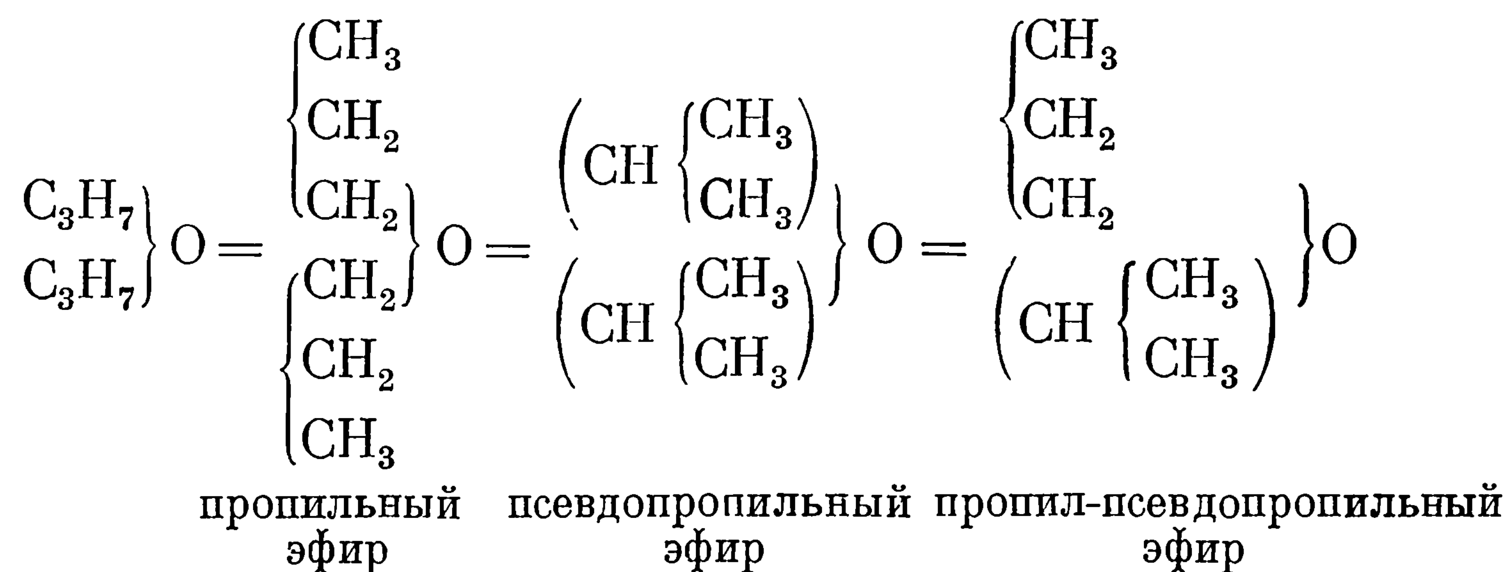
тором основываются все соображения о химическом строении. Гейнц хочет видеть в химическом строении «свойство химических соединений, обусловленное относительным *удалением* их атомов друг от друга», и полагает, что его формулы дают «приблизительную картину *положения* атомов»[5] в соединениях; Бутлеров же говорит только о *химической* связи элементарных атомов и в данный момент оставляет под вопросом все рассуждения об их положении в пространстве. Следовательно, с точки зрения Бутлерова, об удалении атомов друг от друга и их положении не может быть речи. Впрочем, трудно поверить, что теоретические рассуждения Гейнца не находятся ни в какой связи с соображениями об атомности; оставив этот принцип в стороне, нельзя было бы понять ни более или менее тесной связи элементарных атомов в сложных радикалах, ни причины, удерживающей эти радикалы вместе. Так как, по определению Гейнца, под химическим строением следует подразумевать только совокупность некоторых уже известных фактов, относящихся к химическому соединению, совершенно непонятно, каким образом с его помощью можно предсказать существование различных новых веществ и заранее определить их свойства. Между тем, как известно, суждение о химическом строении (в духе Бутлерова) уже оказало такие услуги науке и в будущем, без сомнения, также немало поможет выяснению проблемы изомерии — одного из основных вопросов современной химии. В самом деле, принцип химического строения позволил более строго определить два до сих пор мало разграниченных понятия — об изомерии и о метамерии. Тот факт, что определение этих понятий, данное Берцелиусом и все еще встречающееся в учебниках, стало неудовлетворительным, подтверждается в достаточной мере хотя бы введением новых выражений, как, например, *абсолютная изомерия* (Гейнц) или *химико-физическая изомерия* (Кариус)[6]. Пользуясь принципом химического строения и называя непосредственно связанные между собой атомы углерода *углеродным ядром*, я считаю возможным дать для изомерии и метамерии следующие определения, с которыми согласен и Бутлеров[7]: *изомерными* являются те эмпирически одинаково составленные молекулы, *углеродное ядро или отдельные углеродные ядра*

которых содержат одинаковое число атомов углерода и соединены с одним и тем же числом одинаковых эквивалентов (единиц сродства) других элементов, но эти последние различно распределены по отношению к отдельным атомам углерода каждого углеродного ядра; метамерны те молекулы, *которые заключают углеродные ядра, различные по количеству углерода или связанные с неодинаковыми эквивалентами.*

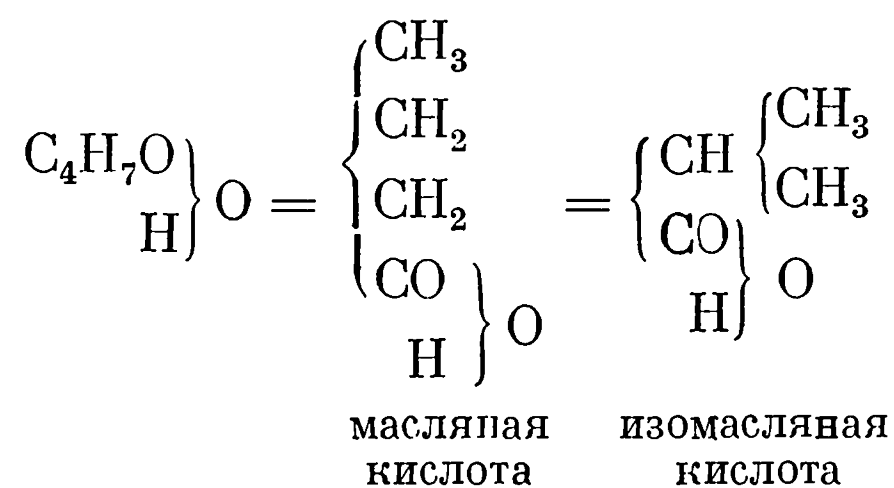
Изомерны, например, следующие вещества:



пропильный алкоголь — псевдопропильный алкоголь



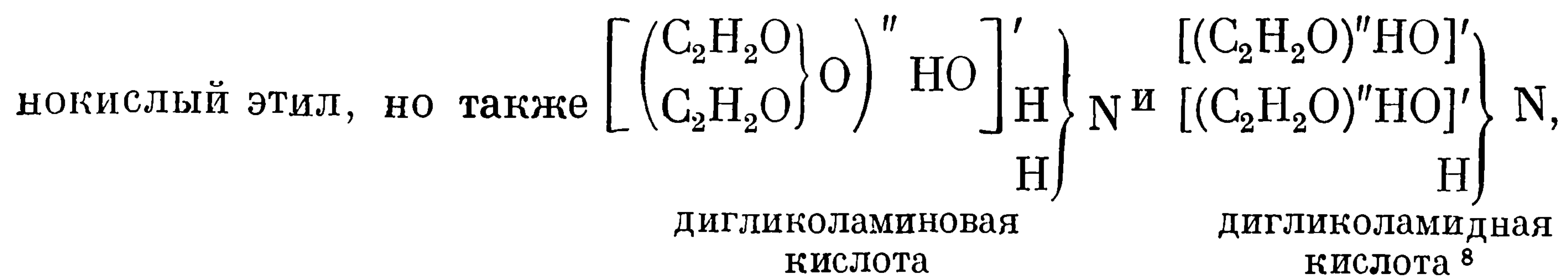
пропильный эфир — псевдопропильный эфир — пропил-псевдопропильный эфир



масляная кислота — изомасляная кислота

Метамерны не только такие вещества, как, например, уксусная кислота и муравьинокислый метил или уксуснокислый метил и муравьи

нокислый этил, но также

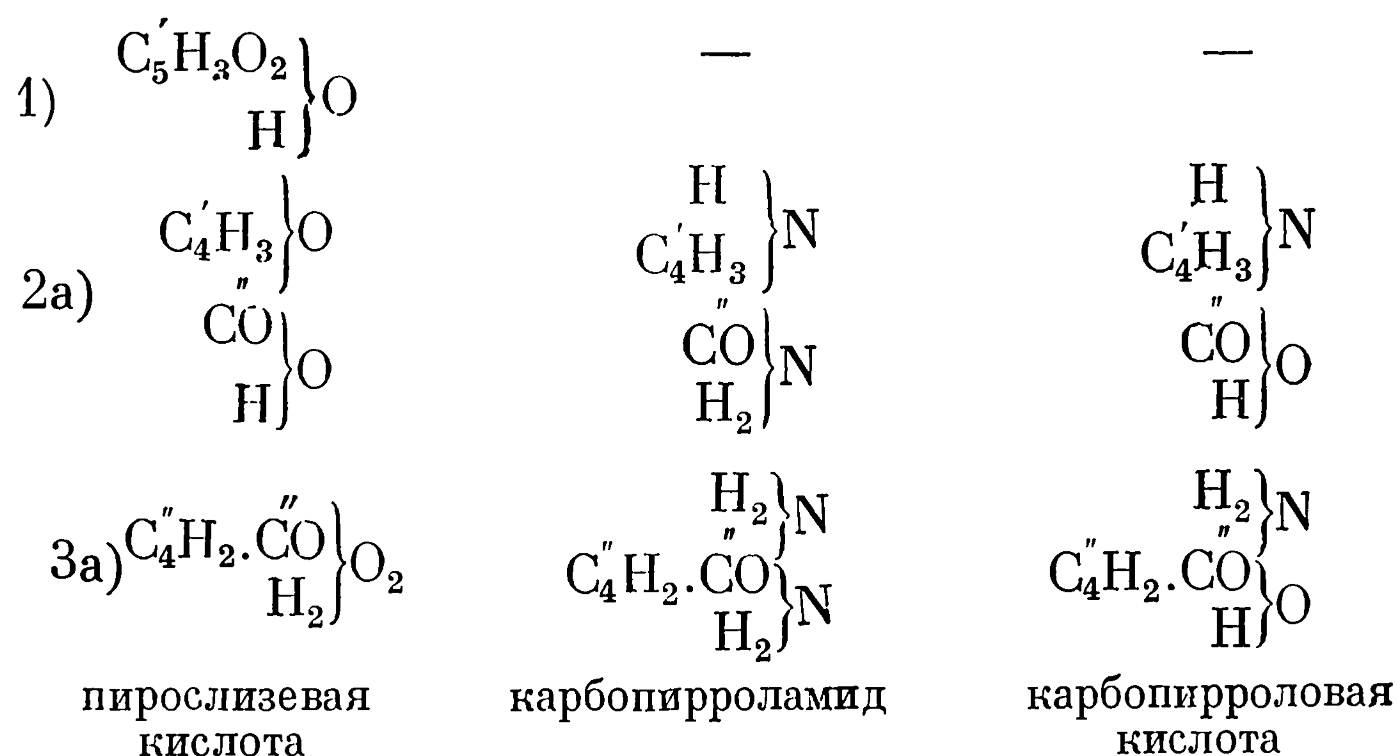


а равным образом — этилгликоламид и этилгликокол[9] или гликоколэтильный эфир и этоксацетамид. Можно заметить, что некоторые из соединений, которые Гейнц называет *абсолютно изомерными*, согласно моему определению, должны быть обозначены как метамерные, и это, как мне кажется, подтверждается их поведением. Дело в том, что эти абсолютно изомерные молекулы Гейнца уже при простых расщеплениях дают различные продукты; вещества же, которые ведут себя таким образом, до сего времени всегда считались *метамерными*. Напротив, те соединения, которые я называю изомерными, будут при аналогичных превращениях всегда давать между собой изомерные или частично идентичные продукты, пока их углеродные ядра сами остаются незатронутыми.

Совершенно очевидно, что такие следствия, как приведенные здесь мною, не могут быть выведены из понятия, выраженного Гейнцем в его определении химического строения. Гейнц говорит далее (там же): «Заслуга Бутлерова заключается в том, что он впервые применил название «химическое строение». Особенно значительной эту заслугу, правда, назвать нельзя и т. д.». По поводу этих слов я считаю необходимым заметить, что введение выражения «химическое строение» само по себе вряд ли могло бы считаться заслугой, если бы с ним не были связаны некоторые достижения, важные для теории нашей науки. Каждый, кто внимательно читал теоретические статьи Бутлерова, вряд ли сможет отрицать, что его действительная заслуга заключается в том, что он сумел последовательно применить принцип химического строения и старался всегда строго проводить все следствия, которые из него могут быть выведены. Это позволило Бутлерову обнаруживать некоторые непоследовательности и противоречия в теоретических рассуждениях других[10]. Я не хочу вместе с Гейнцем упрекнуть Кекуле в том, что он не принял выражения «химическое

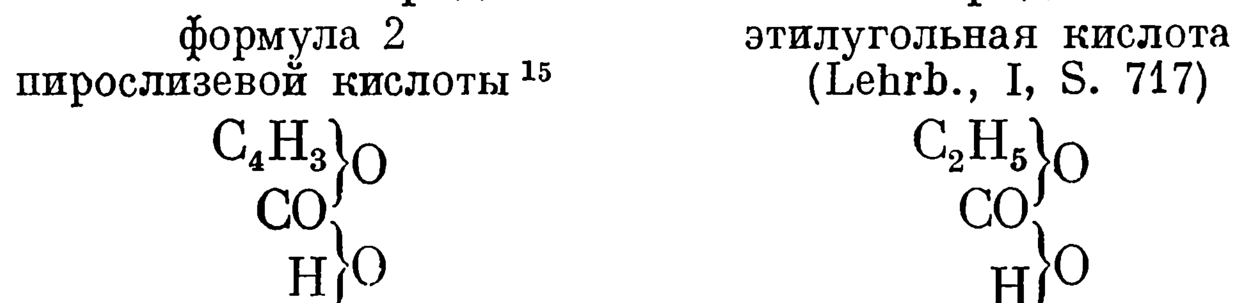
строение»; однако тот факт, что Кекуле высказывается об этом выражении в несколько своеобразной, как говорит Гейнц (там же, стр. 21), форме, поражает меня тем более, что некоторые выводы Бутлерова, полученные им в результате рассуждений о химическом строении, повидимому, разделяет также и Кекуле. В своей статье «О различных способах объяснения изомерии» (Z. f. Ch., 1863, *6*, 500)[11] именно Бутлеров пытался показать нецелесообразность типов, особенно смешанных, а также связь между взглядами Кольбе и Кекуле. И вот в вышедшем *позднее* 2-м выпуске 2-го тома учебника Кекуле[12] смешанных типов уже нет, и Кекуле, не упоминая о сказанном по этому поводу Бутлеровым, говорит здесь (2-й том, стр. 247 и 249) о формулах Кольбе почти то же самое, что и Бутлеров. Если, с одной стороны, прочесть следующие слова Кекуле (в том же выпуске, стр. 245): «в этом учебнике постоянно отдавалось предпочтение одному роду рациональных формул, а именно тому, который заключает вытекающие из теории атомности элементов взгляды о способе соединения составляющих молекулу атомов», и, с другой стороны, учесть, что начало учебника Кекуле появилось уже четыре года назад, то приходится предположить, что Кекуле уже раньше принял и всюду последовательно применял принципы, которые Бутлеров подразумевает под именем «химического строения». Одновременно приходится удивляться тому, что Бутлеров был вынужден еще раз повторить и дать новое название положению, ясно и отчетливо там высказанному. Однако уже сам Бутлеров в своей вышеупомянутой статье выявил в достаточной степени, что это не так, а ниже, надеюсь, я смогу показать, что принцип химического строения, на который делается намек в приведенных словах Кекуле, не находит последовательного применения и в этом выпуске его учебника. Для одного и того же соединения в смысле химического строения очевидно может существовать только одна действительно рациональная формула. Однако у Кекуле, несмотря на то, что он, как ему кажется, «отдал предпочтение только одному роду рациональных формул», мы находим, например, две рациональные формулы для сероцианистого аллила (Lehrb., II, S. 272) $\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N$ и

$\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$, которые явно представляют собой два различных «способа соединения атомов, составляющих молекулу». Дальше, на стр. 408 и 409 того же тома, мы видим другой пример: здесь Кекуле придает производным пирослизевой кислоты[13], наряду с другими, следующие различные формулы:



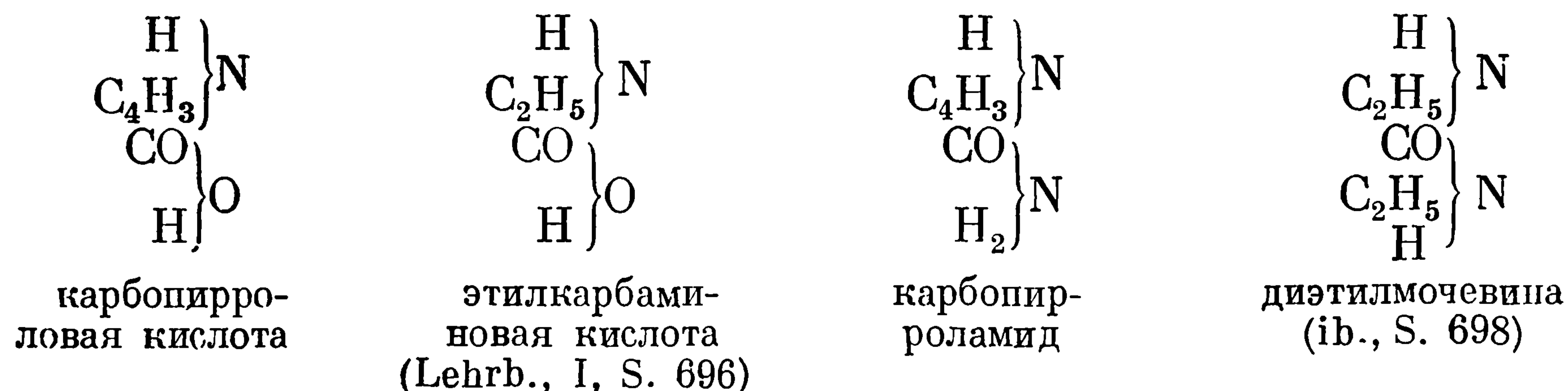
С точки зрения химического строения различие рациональных формул может проявляться двояко: либо одна формула детализирована больше, а другая меньше, т. е. одна формула выражает способ соединения атомов в молекуле менее полно, чем другая, однако сам способ соединения всегда остается одинаковым, либо две рациональные формулы выражают два различных способа соединения атомов. Последнее имеет место главным образом тогда, когда природа данного соединения слишком мало исследована и, таким образом, существует сомнение относительно химического строения этого соединения. В этом случае, однако, соединению может в действительности соответствовать все же только одна формула. Предположения, что формулы Кекуле выражают различие этого последнего рода, нельзя допустить, приняв во внимание обе приведенные выше формулы сероцианистого аллила и различные другие формулы, которые нетрудно найти в первом томе учебника. Эти формулы отчетливо свидетельствуют о том,

что Кекуле, применяя типический способ написания, также до известной степени придерживается еще взгляда типиков на значение рациональных формул в соответствии с положением: «*рациональные формулы являются только формулами превращения, но не формулами конституционными*» (Lehrb., I, S. 157). Что это действительно так, совершенно отчетливо показывают две данные Кекуле формулы цианамида (Lehrb., I, S. 177), которые уже обсуждал Бутлеров (Z. f. Ch., 1863, *6*, 506)[14]. Если мы вернемся теперь к формулам производных пирослизевой кислоты и, соответственно сказанному Кекуле, будем рассматривать их в качестве формул, поясняющих способ соединения атомов (формул химического строения), то тотчас же станет очевидным, что формулы 1 и 2 пирослизевой кислоты можно считать выражающими одинаковый способ соединения атомов углерода только в том случае, если заранее известно, что они принадлежат одному и тому же веществу,—иначе пришлось бы предположить, что формула 2 представляет две группы, углерод которых, как и в этилугольной кислоте, связан только посредством атома кислорода:



Как же следует понимать слова Кекуле (Lehrb., II, S. 245): «в качестве типического кислорода всегда рассматривается тот кислород, который связан с углеродом только одной из двух своих единиц сродства»?

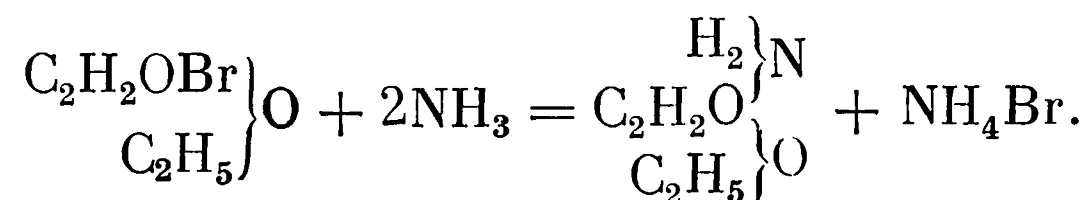
Такими же двусмысленными являются формулы 2 карбопирроловой кислоты и карбопирроламида:



Согласно формулам Кекуле, пирослизевая кислота и этилугольная кислота, карбопирроловая кислота и этилкарбаминовая кислота, карбопирроламид и диэтилмочевина вполне аналогичны, однако они, как известно, принадлежат к совершенно различным классам соединений. Между тем с точки зрения химического строения различие этих веществ может быть легко обнаружено, хотя Кекуле и считает, что эта точка зрения ему давно известна. Сам Кекуле, безусловно, не мог бы отрицать этого различия, однако, когда он пишет вышеприведенные формулы, он, повидимому, не придерживается своего собственного правила, выраженного в следующих словах (Ann., 1864, *130*, 28 и 29): «если для некоторых случаев пользуются известным принципом, то надо применять тот же принцип для всех аналогичных случаев. Применение попеременно то одного, то другого принципа, когда дело касается действительно аналогичных случаев, кажется, мне нелогичным» [16].

Отмеченная Гейнцем своеобразная манера, с которой Кекуле говорит о химическом строении, повидимому, применяется последним также в его учебнике и по отношению к современным теоретическим взглядам других химиков. По крайней мере, при чтении рассуждений Кекуле о рациональных формулах (Lehrb., II, S. 246) создается впечатление, что все возникшие за последние годы идеи о способе соединения атомов в молекулах высказаны впервые самим Кекуле. В статье такой прием, пожалуй, был бы безвреден. На основании же учебника учащийся должен будет считать одного Кекуле создателем современных взглядов, относящихся к способу соединения атомов. Между тем эти взгляды не являются, подобно унитарной системе, созданием одного человека; они стали нам ясны благодаря усилиям многих химиков и постепенно завоевали себе в науке почетное положение, причем среди этих химиков Кекуле, несомненно, занимает одно из самых выдающихся мест.

Так как Гейнц в вышеуказанной статье говорит о гликоколэтильном эфире $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right.$ и так как я выше упоминал об этом веществе, то хочу в заключение сообщить еще о сделанном мною опыте его получения. — Эфирный раствор бромоуксуснокислого этила я обрабатывал сухим аммиачным газом, который обильно поглощался с разогреванием и выделением бромистого аммония. Выпарив раствор, я получил некристаллический остаток, который при 100°, повидимому, подвергался медленному разложению. При этом появился запах уксусноэтильного эфира и вещество потеряло свою способность растворяться без остатка в эфире.— Будучи занят другими опытами, я не изучил эту реакцию подробнее и не оставляю за собой права заниматься ею в дальнейшем. Так как реакция шла совершенно гладко, я считаю возможным принять, что она протекала в направлении, выраженном нижеследующим уравнением:



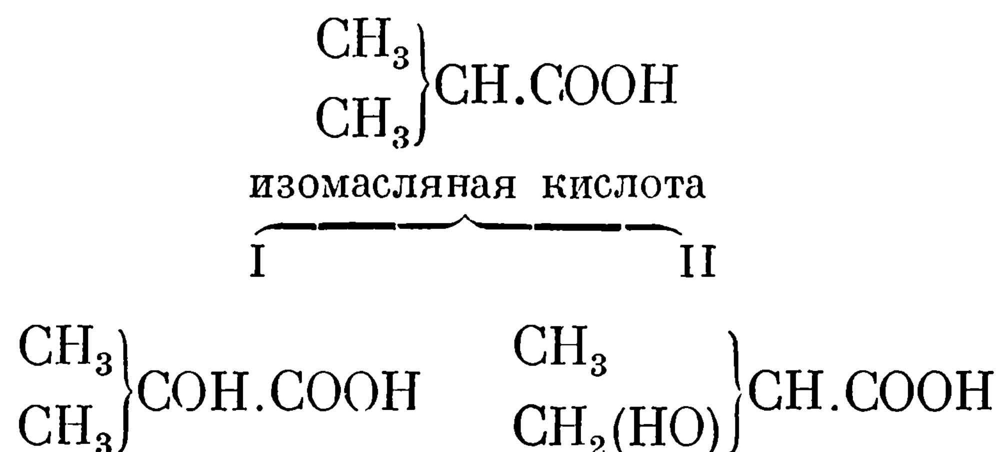
$$\left.\begin{matrix} C_2H_2OBr \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + NH_4Br.$$



ОБ АЦЕТОНОВОЙ КИСЛОТЕ [1]

Annalen der Chemie und Pharmacie, 1868, *146*, 339—352

В своей статье об изомасляной кислоте (Ann., 1866, *138*, 374) я указал на теоретическую возможность существования двух соответствующих ей изомерных оксикислот, различное строение которых можно символически выразить следующими формулами:



Там же я высказал уже предположение, что первая из этих кислот тождественна с диметилощавелевой кислотой Франкланда; это предположение впоследствии оправдалось, так как мне удалось получить из монобромизомасляной кислоты такую оксикислоту, свойства которой совпадали со свойствами диметилощавелевой кислоты (Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 502).

Далее, я указал там же на возможность того, что диметилощавелевая кислота тождественна с ацетоновой. В пользу этого предположения говорит особенно способ образования ацетоновой кислоты из ацетона и синильной кислоты. Между тем до сих пор обе кислоты были слишком мало исследованы, чтобы можно было обосновать это пред-

положение, опираясь на имеющиеся данные. Указанные Стеделером некоторые свойства ацетоновой кислоты, повидимому, говорили даже скорее за то, что обе эти кислоты различны.

Чтобы удостовериться в этом, я приготовил ацетоновую кислоту по описанному Стеделером (Ann., 1859, *111*, 320), хотя все же несколько измененному методу.

Смесь ацетона, синильной кислоты и разбавленной соляной кислоты после трехнедельного стояния кипятилась в течение трех дней с обратным холодильником и затем выпаривалась на водяной бане до исчезновения запаха ацетона. Водный раствор после этого несколько раз экстрагировался эфиром. Эта вытяжка дает после отгонки эфира очень кислую желтоватую жидкость, представляющую собою водный раствор муравьиной, ацетоновой и соляной кислот с небольшим количеством синильной кислоты.

Чтобы удалить бо́льшую часть муравьиной кислоты, я продолжал выпаривание жидкости дальше, после чего разбавил ее большим количеством воды и при кипении нейтрализовал углекислым цинком. Из отфильтрованного в горячем состоянии раствора цинковых солей выделился при выпаривании в первую очередь труднорастворимый ацетоновокислый цинк, который был собран на фильтре и промыт небольшим количеством воды. Для получения свободной кислоты соль обливалась горячей водой и разлагалась сероводородом. Водный раствор кислоты после длительного стояния в эксикаторе застыл в кристаллическую массу, состоявшую из довольно длинных хрупких игл.

При возгонке этого, насколько возможно высушенного, сырого продукта получалась совершенно чистая ацетоновая кислота.

Ацетоновая кислота очень легко растворима в воде, алкоголе и эфире; она выкристаллизовывается из водного раствора в виде длинных игл; при самопроизвольном испарении эфирного раствора образуются мелкие иглы, характерно сгруппированные в виде звезд. Кристаллы поглощают влагу из воздуха, отчего изменяется их точка плавления, а это существенно влияет также на легкость их возгонки.

Согласно Стеделеру, ацетоновая кислота не возгоняется. Он говорит об этом следующее: «Если нагревать ацетоновую кислоту в стеклянной трубке, то она расплавляется в бесцветную маслообразную жидкость, которая поднимается вверх по стеклянным стенкам, по сути дела, не возгоняясь. При охлаждении капли закристаллизовываются и, повидимому, состоят из неизмененной ацетоновой кислоты»[2].

Вопреки этим данным, ставящим под сомнение тождество ацетоновой и оксиизомасляной кислот, я нашел следующее. Ацетоновая кислота начинает возгоняться уже около 50° и образует длиною в дюйм белые, довольно твердые кристаллические иглы. Нагретая значительно выше своей точки плавления, расплавленная кислота поднимается по стенкам сосуда, не возгоняясь, и при охлаждении снова закристаллизовывается. Возгоняется же лишь чистая и совершенно сухая кислота. Возогнанная кислота плавится при 79° и застывает около 75°. Поглощенная влага понижает точку плавления.

Эти свойства ацетоновой кислоты, таким образом, полностью совпадают со свойствами кислоты оксиизомасляной.

Такая большая летучесть является, вероятно, причиной, почему многим химикам не удавалось, как я узнал, получить ацетоновую кислоту по прописи Стеделера. При выпаривании первоначального кислого раствора досуха ацетоновая кислота улетучивается. Если раствор выпарен не совсем досуха, то он еще содержит ацетоновую кислоту, в чем я убедился особым опытом.

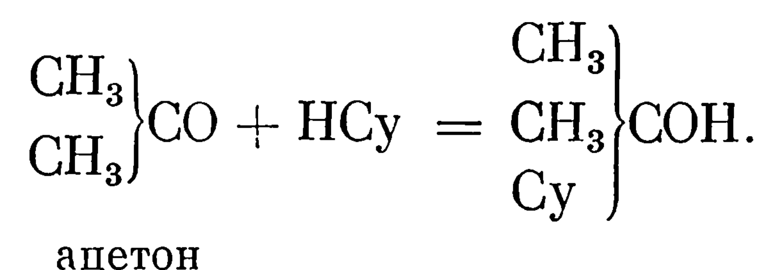
Чтобы еще больше удостовериться в тождестве ацетоновой и оксиизомасляной кислот, я приготовил цинковую соль последней и нашел, что она также полностью подобна ацетоновокислому цинку. Обе соли с трудом растворяются в холодной и несколько легче в горячей воде. При охлаждении или выпаривании они выделяются из раствора в виде микроскопических шестигранных листочков с одинаковым содержанием кристаллизационной воды, которую теряют при 100° С.

0,3605 г оксиизомаслянокислого цинка дали при нагревании до 100° 0,041 воды и еще только 0,001 при нагревании от 140 до 150°, что соответствует 11,65% воды.

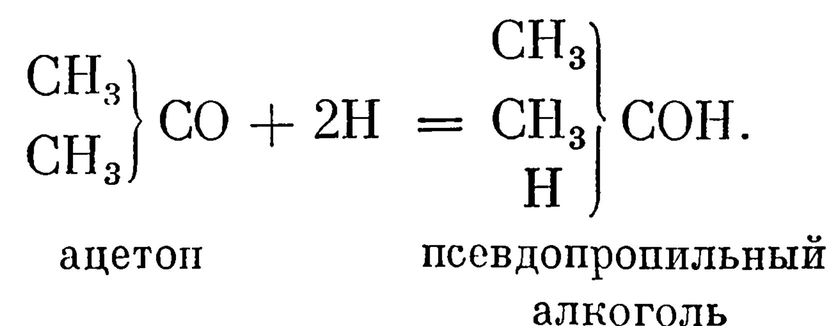
0,425 г ацетоновокислого цинка при 100° потеряли 0,0475 воды, при 150° потерь больше не было. Подобный же расчет содержания воды дает 11,8%. Вычисленное процентное содержание H_2O равно 11,74%.

0,355 г ацетоновокислого цинка, высушенного при 150°, дали 0,1088 окиси цинка, что соответствует 24,59% цинка. Обезвоженный ацетоновокислый цинк содержит 24,04% цинка.

Вышеприведенные факты не оставляют никакого сомнения в тождестве ацетоновой кислоты с диметилощавелевой и нормальной оксиизомасляной кислотой. Ее образование объясняется следующим уравнением:

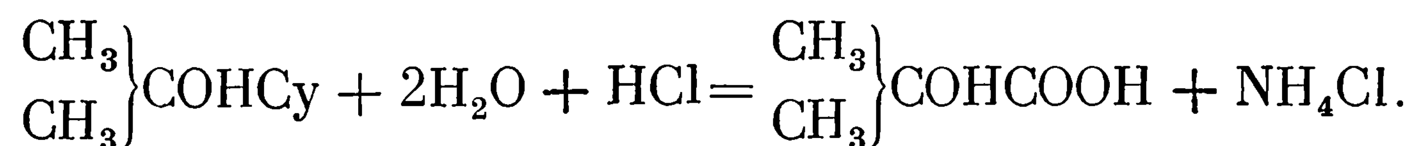


Таким образом, в начале действия синильной кислоты на ацетон эквивалент кислорода в карбониле (CO) замещается на циан, а водород, связываясь с освободившейся второй единицей сродства кислорода, остается в соединении с тем же самым углеродным атомом в виде гидроксила. Другими словами, при этой реакции происходит двойное разложение между отдельными единицами сродства углерода и кислорода, с одной стороны, и соответствующими одноаффинными атомами [3] — с другой. — Образовавшийся продукт есть не что иное, как псевдопропильный алкоголь, в котором последний водород, присоединенный к связанному с гидроксилом углеродному атому, замещен на циан. В этом случае реакция совершенно аналогична образованию псевдопропильного алкоголя из ацетона и водорода:



Этот цианистый алкоголь превращается при действии соляной кислоты, подобно другим аналогичным цианистым соединениям,

в соответствующую кислоту и аммиак:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CONHCy + 2H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COHCOOH + NH_4Cl.$$

оксиизомасляная кислота

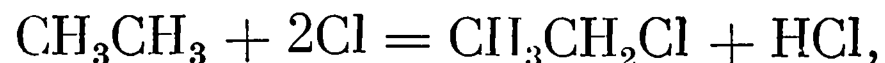
Только что упомянутую оксиизомасляную кислоту я назвал выше *нормальной*, так как она полностью соответствует нормальному способу образования оксикислот замещением водорода в радикале одноатомных кислот на гидроксил. Чтобы пояснить свой взгляд в этом отношении, я должен обратиться к вопросу о том, какое взаимное влияние оказывают на химический характер друг друга элементарные атомы, образующие молекулу.

Существует общее правило, что химический характер вещества обусловливается качеством и количеством элементов и тем взаимодействием химического сродства, которое связывает их в соответствующих соединениях. Ясно, что это действие должно быть различным при различной группировке элементов; отсюда вытекает различие в химических свойствах изомерных веществ. Однако оставим изомерию в стороне и посмотрим, как можно представить себе взаимное влияние элементарных атомов в молекуле.

Если какой-либо многоатомный элемент соединен с несколькими другими элементами, то характер последних будет не только обусловливаться их индивидуальными свойствами, но и находиться также под влиянием того элемента, с которым они связаны. Однако со своей стороны и этот элемент подобным же образом находится под влиянием других, связанных с ним элементов. Следствием же этого взаимного влияния будут свойства, характеризующие соединение в его реакциях. Если, например, углерод с хлором образует CCl_4, то хлор в нем обладает иными свойствами, чем в $SiCl_4$, потому что он находится в этих двух случаях под различными влияниями. Это правило настолько естественно вытекает из фактов, что здесь нет необходимости в дальнейших пояснениях. Если мы возьмем вещества более сложного состава, то, последовательно рассуждая,

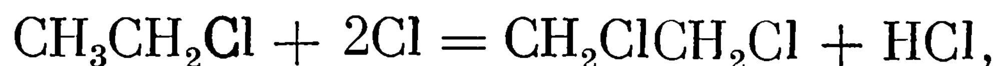
придем к выводу, что при различии связанных с углеродом элементов они оказывают влияние не только на углерод, но и друг на друга. Если лишь часть углеродных сродств насыщена хлором, а остальные кислородом, как, например, в $COCl_2$, то характер хлора обусловливается не только углеродом, но также и кислородом, хотя последний не находится с ним в непосредственном соединении. Изменения, которые кислород вызывает в характере хлора, будут понятны, если мы сравним свойства CCl_4 и $COCl_2$. Точно так же в метильном алкоголе CH_3OH характер водорода в гидроксиле обусловливается не только непосредственно с ним связанным кислородом, но также углеродом и водородом метила, так как при замещении двух атомов водорода в метиле на атом кислорода (при образовании муравьиной кислоты) свойства водорода в гидроксиле значительно изменяются. Само собою разумеется, что чем длиннее цепь, образующая соединение, тем слабее становится взаимное влияние ее членов, зависящее от того, насколько они удалены друг от друга. В хлористом амиле $ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ хлор действует сильнее всего на первый, с ним непосредственно соединенный, атом углерода и на два принадлежащих последнему атома водорода и слабее всего — на последний член, метил, с которым он связан через четыре атома углерода.

Предпослав эти общие соображения, рассмотрим, как взаимное влияние элементов обнаруживается в некоторых отдельных случаях. Возьмем сначала простейший случай замещения, а именно — последовательное замещение водорода на хлор в водородистом этиле [4]. Водород в нем симметрично распределен относительно двух углеродных атомов, и при вступлении одного атома хлора вместо водорода во всех случаях должен получиться хлористый этил



$$CH_3CH_3 + 2Cl = CH_3CH_2Cl + HCl,$$

так как очевидно безразлично, в каком метиле происходит замещение. При замещении второго атома водорода на хлор имеем две различные возможности: 1) либо хлор вступает на место одного из более удаленных атомов водорода, на которые хлор влияет слабее,



$$CH_3CH_2Cl + 2Cl = CH_2ClCH_2Cl + HCl,$$

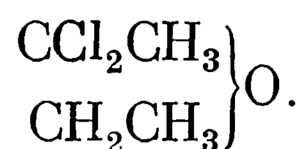
и тогда должен получиться хлористый этилен; 2) либо замещается один из двух водородных атомов, стоящих к хлору в более близком отношении



$$CH_3CH_2Cl + 2Cl = CH_3CHCl_2 + HCl,$$

т. е. должен образоваться охлоренный хлористый этил (хлористый этилиден). Опыт показывает, что, на самом деле, при действии хлора на хлористый этил возникает именно это соединение. При замещении следующего водородного атома образуется двуохлоренный хлористый этил CH_3CCl_3 и т. д. Последняя формула, уже давно принятая Кольбе (Lehrb., I, S. 701), подтверждается тем, что это вещество, подобно двуохлоренному хлористому бензоилу $C_6H_5CCl_3$, разлагается щелочами с образованием из CH_3CCl_3 уксусной кислоты.

Второй пример. До сих пор в общем принимали, что первый продукт действия хлора на простые эфиры —так называемые монохлорэфиры — имеет следующую рациональную формулу: $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n}Cl\\ C_nH_{2n}Cl\end{matrix}\right\}O$, а это очевидно противоречит только что приведенному примеру. Однако исследования Либена (Ann., 1867, *141*, 236) показали, что монохлорэтильному эфиру отвечает формула $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Так как в результате последовательного действия ⟨на него⟩ цинкэтила и иодоводорода получается этилированный иодистый этил, который соответствует вторичному этилометилированному алкоголю (этил-метил-карбинолу), то формула химического строения охлоренного этильного эфира должна быть следующей:



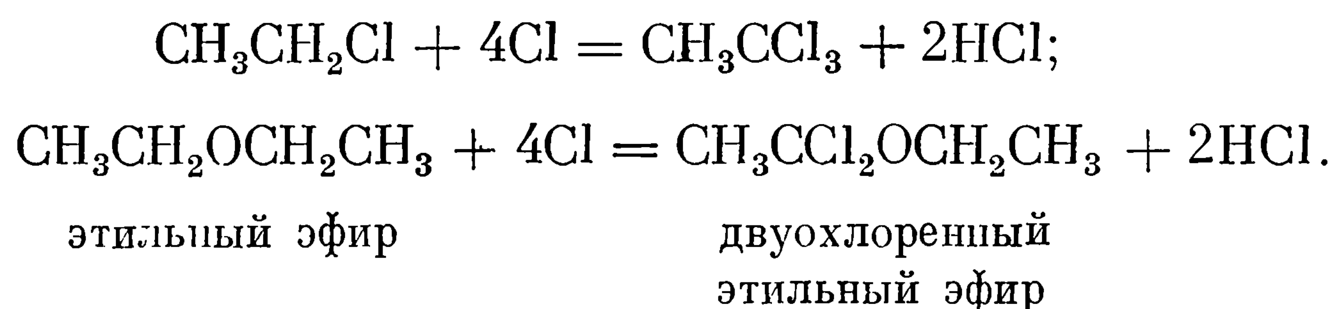
$$\left.\begin{matrix}CCl_2CH_3\\ CH_2CH_3\end{matrix}\right\}O.$$

Таким образом, в обоих вышеприведенных примерах хлор, вступивший на место водорода, сообщал соседнему с ним водородному атому способность замещаться легче остальных водородных атомов,

которые в последовательности элементарной связи в молекуле более удалены от него и на которые он поэтому влияет в меньшей степени. Это правило, очевидно, не исключает возможности образования хлористого этилена из хлористого этила, подобно тому как при различных физических условиях из толуола может получиться в одном случае хлористый бензил, а в другом — хлортолуол.

Пример с этильным эфиром показывает, кроме того, что также и другие элементы, близкие к хлору по своей химической природе, повидимому, могут играть подобную же роль. В этильном эфире единица сродства атома углерода замещена единицей сродства двуатомного кислорода и, вероятно, поэтому хлор вступает на место водорода, принадлежащего тому же самому углеродному атому. Лишь после обмена этого водорода на хлор замещаются в этиле водородные атомы метила.

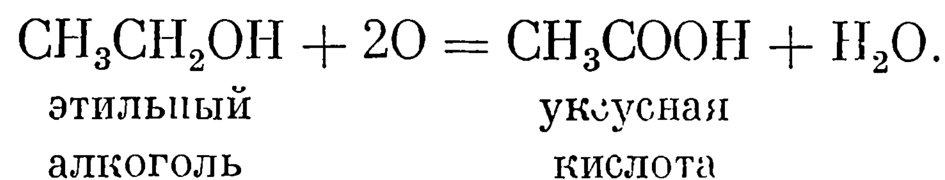
Сравнение хода реакции с эфиром и хлористым этилом станет, может быть, еще яснее, если воспользоваться следующими аналогично написанными формулами:



$$CH_3CH_2Cl + 4Cl = CH_3CCl_3 + 2HCl;$$

$$\underset{\text{этильный эфир}}{CH_3CH_2OCH_2CH_3} + 4Cl = \underset{\text{двуохлоренный этильный эфир}}{CH_3CCl_2OCH_2CH_3} + 2HCl.$$

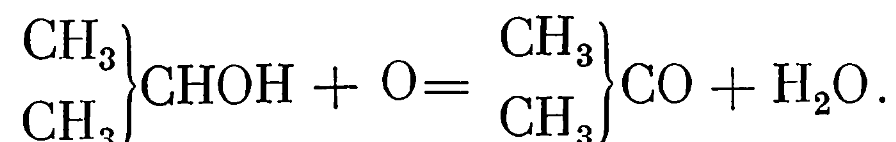
Влияние, которое оказывает кислород на соседние атомы водорода, проявляется наиболее отчетливо при переходе нормальных алкоголей в соответствующие кислоты. Здесь замещаются всегда атомы водорода, соединенные непосредственно с частично уже окисленным углеродом:



$$\underset{\text{этильный алкоголь}}{CH_3CH_2OH} + 2O = \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3COOH} + H_2O.$$

Аналогично этой реакции и во вторичных алкоголях можно заменить на кислород последний атом водорода, находящийся под

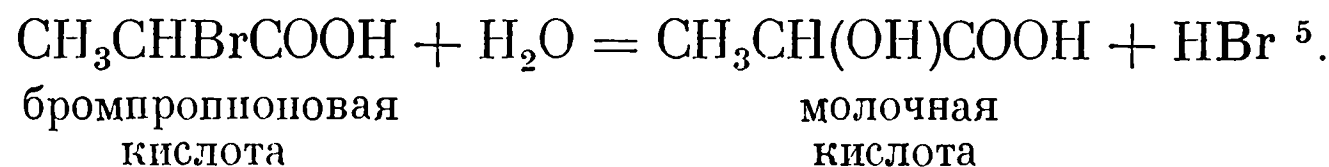
ближайшим влиянием кислорода:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHOH + O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + H_2O.$$

Таким образом, можно полагать, что и здесь существует та же зависимость, которая, как мы показали, весьма вероятно, имеет место между низшими и высшими хлорзамещенными продуктами.

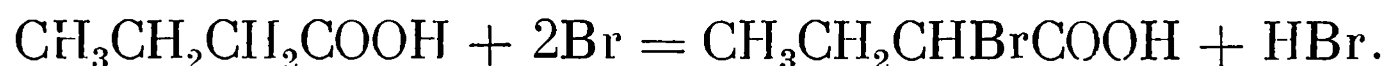
Среди жирных кислот мы также найдем случаи, подтверждающие изложенную точку зрения. При образовании бромпропионовой кислоты замещается атом водорода, находящийся под ближайшим влиянием окисленного углерода (карбонила):



$$CH_3CHBrCOOH + H_2O = CH_3CH(OH)COOH + HBr$$ [5].

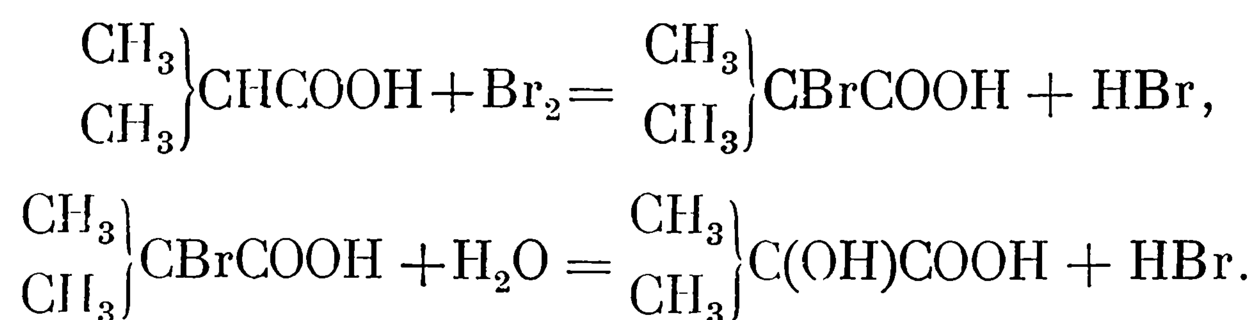
бромпропионовая кислота — молочная кислота

Совершенно аналогичный процесс имеет место, вероятно, для масляной кислоты:



$$CH_3CH_2CH_2COOH + 2Br = CH_3CH_2CHBrCOOH + HBr.$$

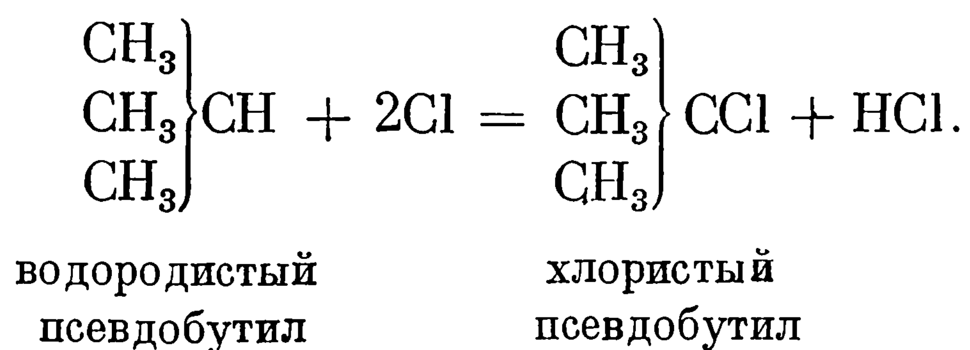
По тому же самому *нормальному пути* происходит переход изомасляной кислоты в соответствующую монобоммасляную и, далее, в оксиизомасляную кислоту:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOOH + Br_2 = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CBrCOOH + HBr,$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CBrCOOH + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + HBr.$$

Что касается влияния, которое оказывают углеродные атомы на атомы водорода, связанные с ними посредственно, то в настоящее время трудно прийти к какому-либо заключению, так как насыщенные углеводороды вообще изучены очень мало и их изомеры почти совсем неизвестны. Очень интересный пример дают в этом отношении опыты Бутлерова[6] над действием хлора на водородистый псевдобутил (триметилформен):



В этом случае можно себе представить, что три углеродных атома, которые, затрачивая по одному сродству, связываются с тремя сродствами углеродного атома формена, сообщают последнему водороду формена способность легко замещаться на хлор.

Я мог бы привести еще больше примеров в подтверждение высказанных соображений, но ограничусь на первый раз этими немногими, которые достаточны, чтобы пояснить мои мысли и показать, что они являются прямым следствием фактов, а не только плодом теоретических рассуждений. Само собою разумеется, что в тех случаях, когда молекула состоит из многих различных элементарных атомов, их взаимное влияние может быть чрезвычайно сложным; однако, вероятно, самые строгие исследования, проведенные в этом направлении, покажут, что подобные случаи всегда подчиняются одному и тому же правилу. В этом направлении поле обработано еще слишком мало, и отдельные факты, встречающиеся то тут, то там, являются, собственно говоря, результатом работ, предпринимавшихся с совершенно другим намерением. Между тем вопрос очень важен не только для представления о химических превращениях веществ, но также и вообще для понимания механического строения молекул.

Я позволил себе изложить в общих чертах свою точку зрения на этот предмет, хотя с авторитетной стороны недавно были выражены взгляды совершенно противоположные. Кекуле, развивая свою теорию ароматических соединений, высказался по этому вопросу следующим образом: «Когда шесть равноценных водородных атомов бензола *один за другим* замещаются бромом, первый атом брома вступает в какое-то одно из шести равноценных мест... Так как атомы внутри молекулы проявляют свое притяжение на известном удалении (?), то прежде

всего *очевидно*, что определенное место внутри молекулы может быть легко занято бромом тогда, когда атомы, находящиеся вокруг него в известной сфере, имеют к нему преобладающее притяжение. В молекуле, содержащей уже бром, все остальные атомы, лежащие внутри сферы притяжения его атома, насыщены относительно своего притяжения к брому, или, по крайней мере, это притяжение ослаблено. Второй атом брома, вступающий в монобромпроизводное, должен, следовательно, по возможности избегать близости уже имеющегося брома; он будет искать самого отдаленного места, так как сумма действующих там притяжений будет наибольшей и т. д.» (Lehrb., II, S. 553)[7].

Если приведенная гипотеза Кекуле, основанная, очевидно, на остатках прежней электрохимической теории, правильна, то она, я полагаю, должна быть применима не только к ароматическим, но в той же мере и ко всем другим соединениям, что, между прочим, приведенными выше фактами не подтверждается. Факты, противоречащие этой гипотезе, можно найти и среди ароматических соединений, но я не буду их касаться, так как мне стало известно, что профессор Байер уже прислал в редакцию Анналов несколько замечаний по поводу этого высказывания Кекуле.

После того как все это было уже написано, я получил последний дополнительный том Анналов, в котором г-н профессор Байер в своей статье «О конденсации и полимерии» отчасти касается того же самого предмета. Взгляды Байера, повидимому, совпадают с вышеприведенными, но все же отличаются тем, что он говорит о взаимном влиянии атомов, связанных лишь с одним и тем же атомом углерода. По его мнению, влияние атомов хлора и кислорода на атомы водорода, «связанные с другим атомом углерода, рассматривать еще нет возможности»[8]. Приведенные мною примеры с бромпропионовой кислотой и с обеими масляными кислотами ясно показывают, что о характере таких водородных атомов можно судить почти так же хорошо, как и о водородных

атомах, замещаемых на кислород при переходе алкоголя в соответствующую кислоту.

В заключение я хочу еще коротко указать на то, что образование хлоробензола $C_6H_5CHCl_2$ и дихлоробензоилхлорида $C_6H_5CCl_3$ из толуола при действии хлора никоим образом не согласуется с теорией Кекуле. Вообще, если при вступлении в ароматические углеводороды, в которых хлор уже заместил атом водорода в боковой цепи, галоиды или сложные радикалы занимают место водорода бензольного остатка, то причину этого следует искать не в полярности элементов, а в своеобразном строении бензола, который с такой легкостью позволяет замещать свои атомы водорода.

Лейпциг, 21 мая 1867 г.



Александру Михайловичу
Бутлерову

Я считаю наиболее приличным посвятить свой небольшой труд Вам, мой многоуважаемый наставник, так как проводимые в нем мысли суть дальнейшее развитие того, что было установлено Вами. И если в нем заключается что-либо новое, то появление этого было бы невозможно без основ, положенных Вами.

МАТЕРИАЛЫ ПО ВОПРОСУ О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ АТОМОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ[1]

Ученые записки Казанского университета, 1869, *5*, приложение, 1—106

Предлагаемое сочинение распадается на две части. В первой помещены описания работ, предпринятых мною преимущественно в последнее время с целию разъяснения некоторых частных вопросов, возбужденных теоретическими соображениями, изложенными во второй части. К сожалению, поставленный в ограниченные условия времени, я не мог привести свои исследования к той законченности, которая была бы желательна и которая имелась в виду. Занимаясь теоретической частью, я беспрестанно наталкивался на новые вопросы, экспериментальное разрешение которых мне казалось тем более необходимым, что это могло служить подтверждением некоторых сделанных мною общих выводов. Таким образом явилось, например, исследование продуктов окисления и восстановления параоксиизокислот. Эти обстоятельства вместе с некоторыми практическими неудачами, знакомыми каждому химику, не позволили мне выяснить вполне

отношение β-параоксибутириновой кислоты к кислоте бутириновой и таким образом окончательно подтвердить данную ей формулу.

Во второй половине изложены некоторые из тех теоретических соображений, которые мне казались небезинтересными для настоящей химической теории вообще. Вопрос о влиянии элементарных атомов на направление химических реакций сложного тела принадлежит к числу самых животрепещущих вопросов современной химии и, как уже заметно, овладевает более и более вниманием химиков[2]. Он должен был естественно возникнуть, как скоро большинством было усвоено учение о химическом строении, и является непосредственным продолжением и дальнейшим развитием этого учения. Правда, что мы имеем еще весьма небольшой запас наблюдений, данных опытом, чтобы можно было для него вывести теперь же общие законы. Но это не должно нас останавливать. Припомним, что и теория химического строения не располагала значительным количеством фактов при ее возникновении, но она сама указала тот путь, которым можно добывать эти факты, и мы видим, что в сравнительно короткий промежуток времени она настолько наполнила свои арсеналы, что трудно было бы в настоящее время начать с нею борьбу. Таково вообще влияние всякой теории, стоящей на рациональных основаниях. Теория влияния паев способна подобным же образом указать путь нашим исследованиям, и она будет развиваться вместе с изучением строения. Но между обеими теориями, несмотря на их совместность, существует значительная разница как в сущности, так и в форме проявления. Определяя в коротких словах их взаимные отношения, можно сказать, что теория строения есть внешний механизм, действия которого направляются и регулируются теорией взаимного влияния атомов. Это есть та внутренняя причина, которая дает смысл всем проявлениям механизма. С другой стороны, если учение о химическом строении могло явиться в короткое время совершенно законченным, то теории влияния атомов для этого не предоставляется никакой возможности. Там, установив известные принципы, стоило только вооружиться некоторой долей смелости, чтобы сразу указать на возможность ее при-

менения в существовании массы новых соединений; здесь же каждый, незначительный повидимому, общий вывод должен приобретаться шаг за шагом путем лабораторных исследований. Только приобретя некоторый запас фактов, мы получаем возможность обобщить и предопределить ход реакций для известного ограниченного круга соединений. Но настанет время, когда все эти обобщения сольются в один общий закон и теперешнее, более или менее все-таки эмпирическое, направление наших исследований заменится основанным на строго определенных законах превращения веществ. Однако мы еще весьма далеки от такого желаемого периода нашей науки. Запас наших сведений в этой области еще слишком незначителен, и те из них, которые имеются, находятся еще в таком беспорядке, что только при дружных усилиях многих химиков можно надеяться, что нам разъяснятся во многих случаях причины направления химических реакций. До сих пор почти совершенно не было предпринимаемо исследований со специальной целью разъяснения влияния одного или нескольких элементов на химический характер какого-либо вещества или целого ряда веществ. Те отрывочные факты, которыми мы можем пользоваться, большею частию разбросаны в различных работах, предпринятых с совершенно иной целью и не имеющих, по их руководящей идее, ничего общего между собою. Притом весьма часто они стоят на заднем плане и, таким образом, ускользают от внимания, а вместе с тем чрез это значительно затрудняется их собирание. Другие же работы теряются из виду, потому что кажутся незначительными в смысле общего направления современных исследований. Какое, например, повидимому, значение может иметь исследование Pfaundler'a над превращением бромоиодистого этилидена в альдегид наряду с превращением цианоуксусной кислоты в малоновую. Сам автор не постарался обратить внимание читателя на главный результат своей работы, очевидно считая его незначительным. А между тем, с другой точки зрения, факт, добытый им, оказывается весьма интересным.

Я поставил себе задачею собрать по возможности эти отрывочные сведения по вопросу о взаимном влиянии атомов. Притом мною избрана

была главным образом одна группа относящихся сюда химических реакций: влияние замещающих паев на ход дальнейшего замещения. В моих намерениях вовсе нет мысли утверждать, что все те выводы и заключения, которые читатель найдет ниже, суть непреложные истины. Напротив, недостаток исследований делает многие из них весьма спорными. Выставляя их, я хотел только показать на заключения, к которым приводят нас известные теперь факты, а главным образом затронуть вопрос. В интересе дела я рисковал иногда быть поставленным в необходимость отступиться от своего вывода, лишь бы вопрос был достаточно разъяснен.

Меня, может быть, упрекнут в том, что в начале второй главы я слишком много распространился о тех простейших случаях, где влияние разности состава выражается в различии свойств сложных тел. Я счел это необходимым для того, чтобы показать, каким образом последовательным развитием общего закона мы должны придти к *сознанию необходимости рассуждать* об этом влиянии в случаях более сложных; словом, показать, что необходимость эта вытекает из самой сущности химических явлений. Никто не станет утверждать, чтобы необходимость эта сознавалась всеми в равной мере. Напротив, найдется немало таких химиков, которые будут даже утверждать, что подобная постановка вопроса не только не своевременна, но и не имеет никакой законной почвы, подобно тому как некоторые не хотят признавать теории химического строения. Я имел случай убедиться, что не только подобная необходимость некоторыми не сознается, но даже недостаточно ясно понимаются самые проявления закона о влиянии элементарного состава на свойства сложного тела. Мне, например, не раз случалось слышать вопрос: почему хлор хлористого ацетила замещается гораздо легче, чем хлор хлористого эфила, хотя в обоих соединениях хлор связан с одним и тем же углеродом? Ввиду подобного обстоятельства некоторая элементарная подробность казалась мне не лишнею. Для знакомого с предметом, конечно, достаточно несколько фраз, чтобы уяснить сущность дела и справедливость выставленных требований. Для меня было важно, как я уже заметил, чтобы читатель пришел к убеждению ⟨о⟩ необходимости постановки

МАТЕРІАЛЫ

ПО ВОПРОСУ

О ВЗАИМНОМЪ ВЛІЯНІИ АТОМОВЪ

ВЪ ХИМИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЯХЪ.

Вл. Марковникова.



КАЗАНЬ.

ВЪ УНИВЕРСИТЕТСКОЙ ТИПОГРАФІИ.

1869.

Титульный лист оттиска докторской диссертации В. В. Марковникова «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединсниях»

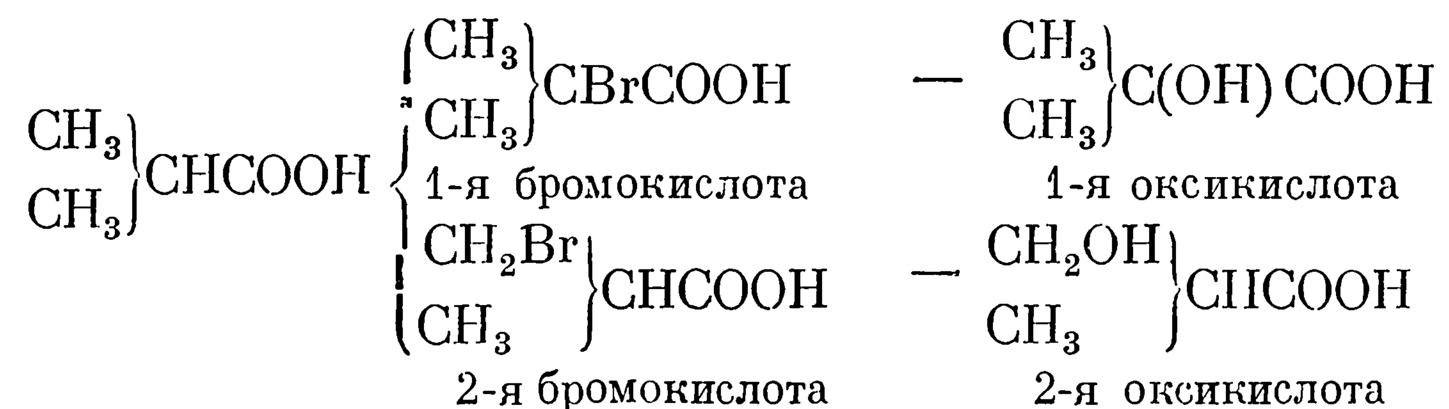
вопроса. Как скоро вопрос о влиянии атомов друг на друга, влиянии, выражающемся известным образом в химических метаморфозах сложного тела, будет выдвинут на видное место, то я убежден, что разработка его не замедлит показать вскоре и важность его для науки. Это-то составляет главную мою цель.

ГЛАВА I

Исследование зависимости различной замещаемости радикального водорода в изомерных бутириновых кислотах

Бромоизобутир⟨иновая⟩ кислота

Из строения изобутириновой кислоты вытекает возможность существования двух монобромленных кислот, а следовательно, и двух оксикислот:



Первая оксикислота, судя по ее формуле, должна быть тождественна с кислотой димефилощавелевой, полученной Франкландом действием цинк-мефила на щавелевый эфир, вторая же изомерна с ней. Имея, таким образом, до некоторой степени точку опоры для сравнения в работе Франкланда, можно было бы судить, который из водородов содержащегося в изобутириновой кислоте псевдопропила будет замещаться, при известных условиях, бромом и потом водяным остатком, при переходе бромокислоты в оксикислоту. — С другой стороны, интересно было проследить, как далеко простирается различие или сходство свойств ближайших производных изобутириновой с соответствующими им производными кислоты бутириновой. С этой

целью и в этом направлении я предпринял исследования изобутириновой кислоты, результаты которых были нижеследующие.

При обыкновенной температуре и при 100° бром не действует на изобутириновую кислоту, но реакция начинается тотчас, если нагревание довести до 140°. Одна частица брома с одной частицей кислоты нагревались в запаянной трубке в продолжение 7—8 часов, после чего охлажденная трубка открывалась для удаления HBr и затем снова нагревалась до тех пор, пока содержимое трубки сохраняло только слабое окрашивание. По удалении HBr содержимое трубок иногда застывает в кристаллы, пропитанные жидкостью. Для очищения нового продукта он переливается в колбочку и в него пропускается струя сухой CO_2 для удаления Br и HBr. Под конец колбочка нагревается в водяной бане, температура которой постепенно доводится до кипения. При этом CO_2 увлекает, кроме брома, HBr и часть тех летучих продуктов, которые всегда в небольшом количестве образуются при реакции. Этим способом, впрочем, нельзя удалить их вполне, равно как Br и HBr. Слабо окрашенную жидкость выливают в плоскую фарфоровую чашку, где по охлаждении она тотчас застывает в кристаллическую массу, которую размельчают, и чашку оставляют под колоколом над негашеной известью до совершенного обесцвечивания. Кристаллы отжимают затем между пропускной бумагой, после чего они теряют всякое окрашивание и достаточно чисты для анализа.

0,1920 г вещества дали 0,2195 г AgBr, что отвечает 48,64% Br.— $C_4H_7BrO_2$ содержит 47,90% Br.

Следующие анализы сделаны с кислотой другого приготовления:

I.	0,2115 г	дали	CO_2 — 0,2165;	H_2O — 0,0770
II.	0,2245 »	»	CO_2 — 0,2347;	H_2O — 0,0820
III.	0,31125 »	»	AgBr — 0,3520	

	Найдено: I	II	III	Вычислено:
C	27,91%	28,59%	—	C_4 — 28,74%
H	4,04	4,05	—	H_7 — 4,19
Br	—	—	47,90	Br — 47,90
				O_2 — 19,16

Приведенные цифры показывают, что анализированное вещество была бромоизобутириновая кислота. В обоих случаях брома найдено более, а углерода и водорода менее вычисленного количества[3], что указывает на небольшую примесь высших обромленных продуктов. Это подтверждается также и тем, что при расплавлении всей кристаллической массы в ней всегда остается немного мелких кристаллов, плавящихся при более возвышенной температуре.

Бромоизобутириновая кислота представляет белое кристаллическое вещество, плавящееся около 45° и застывающее при 37° (кислота первого приготовления плавилась при 45°, второго — при 42°) в кристаллическую массу. Запах ее несколько напоминает бромный в разведенном состоянии. Она не перегоняется без разложения. Растворяется легко в эфире и алкоголе. С водою образует маслообразную жидкость, растворяющуюся только в значительном количестве воды, но при небольшом нагревании смешивается с нею во всех пропорциях, выделяясь при охлаждении снова в виде тяжелого масла.

Водная кислота, а также алкогольный раствор ее, под колоколом воздушного насоса над серной кислотой дает совершенно белую, лучистокристаллическую массу.

Описанные свойства бромоизобутириновой кислоты резко отличают ее от изомерной с ней кислоты бромобутириновой, которую все описывают как тело жидкое, по Friedel'ю перегоняющееся без разложения при 230°. При нагревании с водою до 100° бромоизобутириновая кислота не подвергается изменению, но она легко изменяется при нагревании с основаниями. Если к горячему раствору кислоты прибавлять окиси серебра, то тотчас образуется осадок бромистого серебра и в растворе получается серебряная соль новой кислоты. Совершенно аналогично идет реакция и с баритовой водой.

Параоксиизобут⟨ириновая⟩ кислота

Чтобы получить серебряную соль новой кислоты, чистую бромоизобутириновую кислоту растворяют в воде и к кипящему раствору прибавляют свежеосажденной окиси серебра в избытке. Кипение продолжают некоторое время, и горячий раствор фильтруют. При

охлаждении раствора, если он был не очень разведен, осаждаются мелкие пластинчатые кристаллы серебряной соли, которая, как показали дальнейшие исследования, есть серебряная соль новой оксикислоты.

Для получения свободной кислоты в большом количестве я пользовался свойством бромокислоты разлагаться едким баритом. К нагретому до кипения водному раствору прибавляется раствор барита до сильно щелочной реакции. После нескольких минут кипения жидкость снова принимает кислую реакцию; тогда опять прибавляют раствор барита. Это повторяется до тех пор, пока, после получасового кипения, жидкость ⟨не⟩ остается щелочною. В полученном таким образом растворе бромистого бария и баритовой соли оксикислоты осаждают весь барит серной кислотой и отфильтрованную жидкость взбалтывают с эфиром, который извлекает органическую кислоту. Вытягивание эфиром должно производить до тех пор, пока эфир, по испарении и высушивании над серной кислотой, оставляет еще кристаллическое вещество. После осторожной отгонки эфира концентрированный раствор кислоты выпаривается под колоколом воздушного насоса над серной кислотой до совершенного высушивания, что требует иногда нескольких дней, в особенности если взята была недостаточно чистая бромокислота. В последнем случае оксикислота иногда получается желтоватого цвета с примесью маслообразных веществ, которые должно удалить отжатием между пропускной бумагой. Если же взята была чистая бромоизобутириновая кислота, то оксикислота получается в виде белой массы лучисто-кристаллического сложения. Такую кислоту можно прямо употреблять для анализа. Совершенно чистую кислоту получают возгонкой сухой кислоты. Для этого ее кладут в маленький стакан, который плотно прикрывают часовым стеклом и ставят на песчаную или водяную баню. Нагревание должно быть очень умеренно, так чтобы температура бани не превышала 80°. При таких условиях часовое стекло и верхняя часть стенок стакана покрываются длинными игольчатыми кристаллами, которые легко могут быть собраны по охлаждении стакана. Эта операция должна быть ведена в несколько

приемов; в противном случае кристаллы возгнанной кислоты опадают на дно стакана и расплавляются.

I.	0,1365	г	кислоты	дали	CO_2 — 0,2275 г	H_2O — 0,0965 г
II.	0,1510	»	»	»	CO_2 — 0,2540 »	H_2O — 0,1100 »
III.	0,2590	»	»	»	CO_2 — 0,4335 »	H_2O — 0,1855 »

	Найдено:			Вычислено:
	I	II	III	
C	45,45%	45,89%	45,65%	C_4 — 46,15%
H	7,83	8,07	7,95	H_8 — 7,68
				O_3 — 46,15

Анализы I и II сделаны с кислотой невозгнанной, различных приготовлений. Первая, как показали анализы ее серебряных солей, содержала небольшую примесь бромистого вещества. Для III анализа взята была возгнанная кислота.

В чистом виде параоксиизобутириновая кислота (оксиизобутириновая) есть белое кристаллическое тело с особым приятным запахом, напоминающим запах зеленого сыра. Она очень легко растворима в воде. Из концентрированного водного раствора над серной кислотой кристаллизуется в сплоченных призматических кристаллах, которые из эфирного раствора располагаются звездчатообразно. Последнее свойство довольно характеристично для параоксиизобутириновой кислоты, так как самые незначительные ее количества из эфирного раствора всегда получаются в кристаллическом виде. При сильном и быстром нагревании кислота плавится не возгоняясь, но только поднимается по стенкам сосуда. Напротив, при слабом нагревании она возгоняется уже около 50° и образует тонкие, отчасти упругие иглы, доходящие до дюйма длиною. Улетучивание кислоты, повидимому, происходит даже при обыкновенной температуре под колоколом воздушного насоса. Возгнанная кислота плавится при 80° и застывает при 76°. Вследствие легкой растворимости возгнанная кислота легко притягивает воду из влажной атмосферы, так что при продолжительном стоянии в дурно закупоренных сосудах она почти расплывается.

Это имеет также значительное влияние на понижение точки плавления кислоты.— Все исследованные мною соли параоксиизобутириновой кислоты, за исключением цинковой, характеризуются более или менее легкой растворимостью в воде и способностью кристаллизации.

Аммиакальная соль легко растворима в воде. После выпаривания раствора на водяной бане до густоты сиропа вся жидкость застывает в массу листовато-кристаллического сложения.

Известковая соль получается насыщением свободной кислоты углекислой известью. Она легко растворима в воде, но может быть получена из концентрированных растворов в характеристичных шаровидных агрегатах, состоящих из весьма тонких шелковистых игл. Она осаждается из концентрированных водных растворов крепким алкоголем в виде студенистой белой массы, которая при нагревании растворяется. При охлаждении такого раствора вся жидкость застывает в кристаллическую массу шелковистых игл.

Баритовая соль приготовлена подобно предыдущей насыщением углекислым баритом. Она еще легче ее растворима в воде и трудно кристаллизуется в мелких иглах, которые получаются крупнее из слабых алкогольных растворов. С алкоголем содержится подобно известковой соли, застывая из горячих растворов в менее явственно кристаллическую массу.

Цинковая соль наиболее характеристична для этой кислоты. Она труднорастворима как в горячей, так и в холодной воде. Приготовленная насыщением кислоты углекислым цинком, при выпаривании выделяется в виде белых, блестящих, гибких чешуек, которые под микроскопом являются шестиугольными таблицами. При высушивании в водяной бане она теряет свою кристаллизационную воду, не изменяя наружного вида. При медленной кристаллизации из большого количества раствора получаются явственные четырехсторонние ромбические таблицы. Соль содержит две частицы кристаллизационной воды.

Свинцовая соль получена подобно предыдущей. Она очень легко растворима в воде и высыхает в кристаллическую массу, состоящую

из микроскопических трех-, четырех- и шестиугольных табличек.

Серебряная соль была приготовлена двойным разложением аммиакальной соли, а также насыщением свободной кислоты окисью серебра. В первом случае осадок образуется не тотчас и имеет кристаллический вид. Соль эта довольно легко растворима в кипящей воде и, если взятая кислота была довольно чиста, то осаждается при медленном охлаждении раствора в блестящих чешуйках; примеси в кислоте заставляют ее осаждаться в зернистом виде. При медленной кристаллизации из холодного раствора образует большие плоские призмы. Кристаллы не изменяются от действия света, но буреют при высушивании в водяной бане Она растворяется в 14 частях воды при обыкновенной температуре. Соль для анализа I и II была приготовлена из бромокислоты и имела зернистое сложение; III и IV получена насыщением свободной, невозгнанной кислоты окисью серебра:

I.	0,2685	г	соли	дали	0,1345	г	серебра
II.	0,2340	»	»	»	0,1185	»	»
III.	0,4265	»	»	»	0,2195	»	»
IV.	0,2045	»	»	»	0,1045	»	»

найдено серебра 50,09; 50,64; 51,44; 51,14%; вычислено 51,13%.

Я назвал вышеописанную кислоту *параоксиизобутириновой** не потому только, что она произошла от изобутириновой кислоты, но и потому также, что из последней не может простым замещением получиться кислоты, находящейся к нормальной бутириновой кислоте в том отношении, в каком вообще стоят оксикислоты $C_nH_{2n}O_3$ к их жирным кислотам. Чтобы допустить это предположение, необходимо принять превращение радикала псевдопропила в нормальный пропил. Хотя мы имеем примеры, указывающие на возможность такой

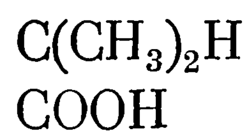
* Прежде она названа была оксиизобутириновой, но изложенная ниже классификация оксикислот заставляет меня изменить ее первоначальное имя.

перестановки атомов внутри углеводородного радикала, но в настоящем случае это не имеет места. Ближайшее знакомство со свойствами оксиизобутириновой кислоты указало настоящую форму ее химического строения, которая отрицает возможность такого предположения.

Параоксиизобутириновая ⟨кислота⟩ является пятой кислотой, известной в настоящее время для формулы $C_4H_6(OH)OOH$. Сюда принадлежат следующие кислоты: 1) бутиломолочная, полученная Вюрцем окислением амилен-гликола; 2) оксибутириновая, полученная Горуп-Безанецом и Науманом, а также Фриделем и Машука из бромобутириновой кислоты; 3) ацетоновая кислота, приготовленная Стеделером действием синильной и соляной кислот на ацетон; 4) димефилощавелевая кислота, полученная Франкландом действием цинкмефила на щавелевый эфир; 5) параоксиизобутириновая.— Сравнивая свойства последней с известными свойствами других ее изомеров, легко убедиться в близком сходстве ее с кислотой димефилощавелевой, как описывает ее Франкланд. Разница в точке плавления, которую он определил в 75,7°, между тем как я нашел для своей кислоты 80°, мне кажется, легко может объясниться влажностью и незначительной примесью, содержавшейся в его кислоте. Это подтверждается тем, что я наблюдал однажды точку плавления ниже 80°. Кислота эта, как оказалось потом, была не совершенно чиста. Чтобы еще более убедиться в тожестве обеих кислот, мною приготовлена была по способу Франкланда кислота димефилощавелевая. За небольшим количеством вещества я не мог приготовить ее солей, но сравнение кристаллизации и способности возгоняться не оставляет никакого сомнения в тожестве обеих кислот. Тожество это является весьма возможным, если сравнить способ образования обеих кислот. Димефилощавелевая кислота происходит, как показали исследования Франкланда, замещением кислорода в одном из карбонилов щавелевой кислоты двумя мефилами:

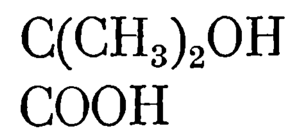


Из изобутириновой кислоты димефилощавелевую можно получить следующим образом:



$C(CH_3)_2H$
$COOH$

изобутириновая кислота



$C(CH_3)_2OH$
$COOH$

параоксиизобутириновая

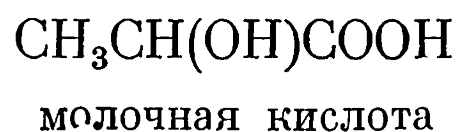
Таким образом, тожество обеих кислот дает нам возможность определить формулу химического строения параоксиизобутириновой кислоты. Такое решение привело меня к некоторым, не лишенным интереса теоретическим выводам и, кроме того, указало на возможность тожества моей кислоты с ацетоновой.

Однако, судя по описанию свойств ацетоновой кислоты, данных Стеделером, скорее можно было придти к убеждению об изомерии ее с моею кислотой. Стеделер не дает точки плавления своей кислоты и говорит, что она не возгоняется, между тем как это свойство весьма характеристично для параоксиизобутириновой кислоты. Следующие соображения заставили меня повторить опыт Стеделера, чтобы сравнить ацетоновую кислоту с моею. Сходство происхождения ацетоновой кислоты с образованием молочной кислоты из уксусного альдегида заставляло думать, что и формулы строения обеих кислот разнятся между собою настолько, насколько разнится строение ацетона от альдегида. Замещая кислород в альдегиде радикалами, карбоксилом (COOH)′ и гидроксилом, получаем молочную кислоту:



CH_3CHO

альдегид



$CH_3CH(OH)COOH$

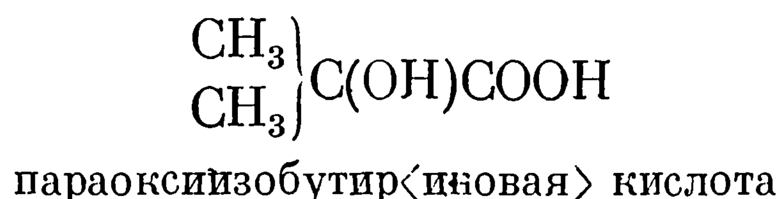
молочная кислота

Если же при этом мы заместим еще пай водорода в альдегиде, принадлежащий окисленному углероду, мефилом, то получим формулу параоксиизобутириновой кислоты:



CH_3CHO

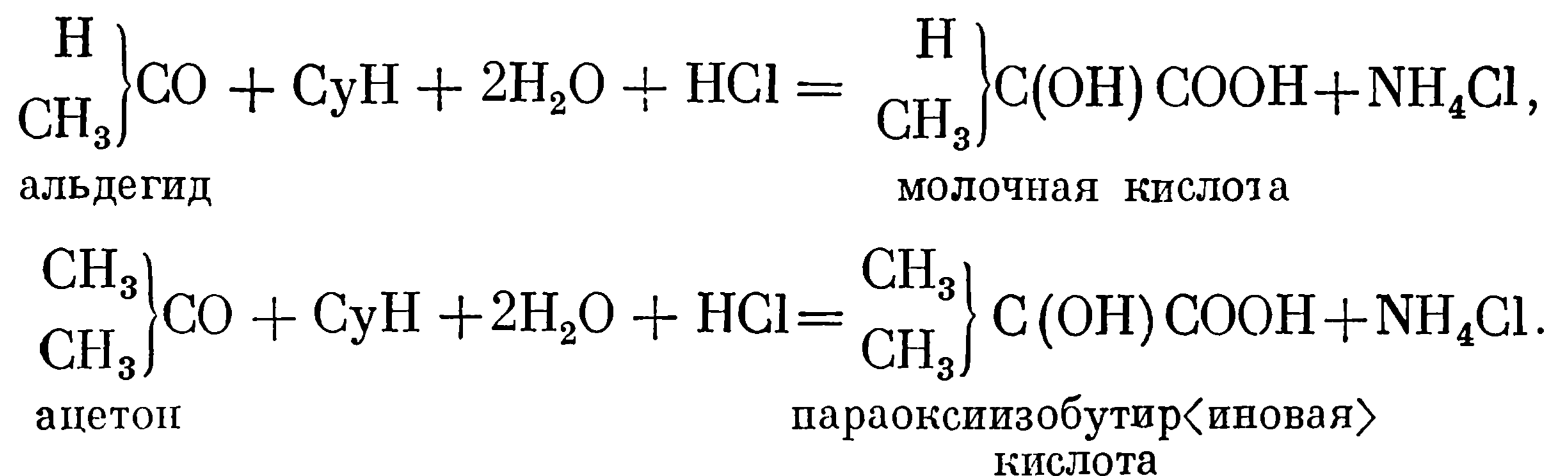
альдегид



$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH$

параоксиизобутир⟨иновая⟩ кислота

Следовательно, реакции образования молочной и ацетоновой кислот выразятся вполне аналогичными уравнениями:



$$\left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + CyH + 2H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + NH_4Cl,$$

альдегид — молочная кислота

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + CyH + 2H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + NH_4Cl.$$

ацетон — параоксиизобутир<иновая> кислота

Я не остановился в своем намерении получить ацетоновую кислоту, хотя Friedel'ю и Fittig'у не удалось приготовить ее, поступая точно по предписанию Стеделера; то же подтвердили мне лично Эрленмейер и Кольбе, и самое существование ацетоновой кислоты, таким образом, подверглось сомнению.

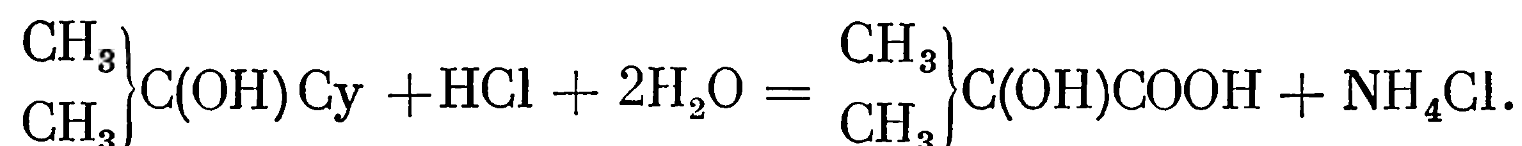
Стеделер сделал ошибку в наблюдении свойств ацетоновой кислоты, и потому-то ни ему самому вторично, ни другим исследователям не удалось приготовить этого загадочного вещества. Он говорит, что выпаривал досуха в водяной бане жидкость, которая должна содержать ацетоновую кислоту, и затем выщелачивал ее эфиром. Допустив тожество ацетоновой кислоты с параоксиизобутириновой, становилась ясной причина неудачи многих химиков, а также и то, что Стеделер получил ее совершенно случайно. Ошибка заключалась в неверности наблюдения над нелетучестью кислоты. Сообразно с этим мною был несколько изменен способ приготовления. После продолжительного стояния и затем трехдневного кипячения смеси ацетона с синильной и соляной кислотой жидкость выпаривалась до половины и выщелачивалась эфиром. Полученный затем водный раствор нечистой кислоты прямо превращался в цинковую соль насыщением углекислым цинком, из которой и была приготовлена чистая кислота*. Раз имея в руках ацетоновую кислоту, я не мог долее сомневаться в ее тожестве с кислотой параоксиизобутириновой. Это вполне подтвер-

* Подробности получения ацетоновой кислоты и ее сравнение с кислотой параоксиизобут<ириновой> смотри Ann., 1868, *146*, 339 [4].

дилось также сравнением их солей. Цинковая соль оказалась совершенно тожественна по растворимости в воде, кристаллическому виду и содержанию кристаллизационной воды. К тем же результатам приводит и серебряная соль. Таким образом, все три кислоты, полученные различными способами, оказались тожественными, и химические отношения заставляют из трех названий предпочесть название параоксиизобутириновой как наиболее отвечающее аналогии ее с другими оксикислотами и в то же время объясняющее ее происхождение из щавелевой кислоты, а также и из ацетона. Это тожество еще более подтверждает ту формулу, которая принята была выше для параоксиизобутириновой кислоты. Что касается до способа образования ее из ацетона, то, мне кажется, здесь можно предположить следующий ход реакции. Вначале действие происходит между ацетоном и синильной кислотой таким образом, что один эквивалент кислорода карбонила в ацетоне замещается цианом, водород же, соединяясь с освободившимся кислородным сродством, связывается в форме гидроксила с тем же углеродом. Другими словами, здесь происходит двойное разложение между отдельными единицами сродства углерода и кислорода, с одной, и двумя одноатомными радикалами, с другой стороны. Образующийся промежуточный продукт есть не что иное, как псевдопропильный алкоголь, в котором последний водород углерода, соединенного с гидроксилом, замещен цианом — цианопсевдопропильный алкоголь. Реакция эта вполне аналогична происхождению пропильного алкоголя из ацетона и водорода:



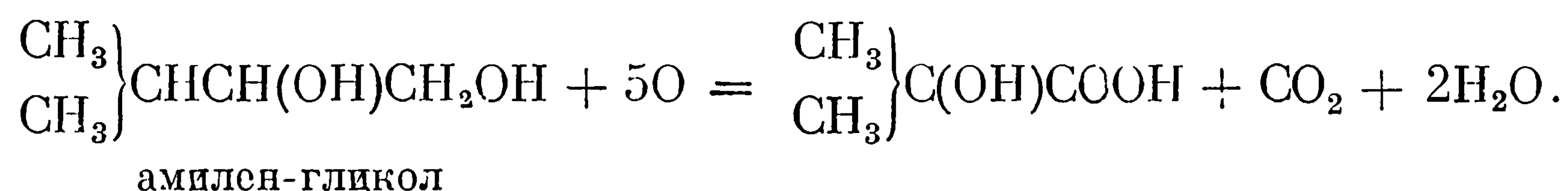
Цианопсевдопропильный алкоголь с HCl реагирует подобно другим циановым соединениям и дает в этом случае кислоту параоксиизобутириновую:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)Cy + HCl + 2H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + NH_4Cl.$$

Так как известно, что реакция с водородом есть общая для всех ацетонов, то можно думать, что и образование высших гомологов параоксиизобутириновой кислоты этим путем весьма вероятно.

Если сравнить описание солей бутиломолочной кислоты с соответствующими солями параоксиизобутириновыми, то легко можно усмотреть тожество их. Зная строение амилен-гликола, происхождение из него параоксиизобутириновой кислоты (бутилолактиновой) выразится следующим уравнением:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH(OH)CH_2OH + 5O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH + CO_2 + 2H_2O.$$

амилен-гликол

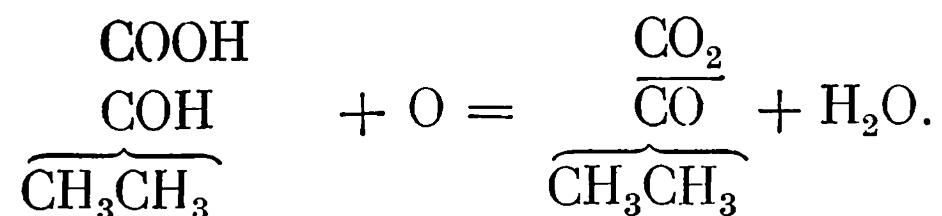
Что касается до различия, по описанию Wurtz'a, свободной бутиломолочной кислоты с кислотой параоксиизобутириновой, то это объясняется тем, что Вюрц, очевидно, не имел чистого вещества.

Как скоро доказано тожество бутилолактиновой кислоты с параоксиизобутириновой, то из пяти вышеупомянутых кислот, считавшихся изомерными, остаются только две: оксибутириновая и параоксиизобутириновая. Последние действительно изомерны, как я убедился из сравнения моей кислоты с тою, которая получается из бромобутириновой.

Окисление параоксиизобутириновой кислоты

Строение параоксиизобутириновой кислоты заставляло предполагать, что при действии на нее окисляющих веществ продуктом реакции не будет являться частица с тем же количеством углерода, как и

сама кислота, но с меньшим. Судя по формуле, можно было ожидать, что при осторожном окислении выделится только один углерод карбоксила в виде угольной кислоты, остальные же три пая углерода останутся связанными и перейдут в ацетон:



Опыт вполне подтвердил мои ожидания.

$1^1/_2$ г кислоты растворены были в 50 г воды и к раствору прибавлено около 1 г двухромокислого кали. Сначала соль растворяется с обыкновенным своим цветом, но потом окрашивание постепенно переходит в бурое. После двухдневного стояния смеси при обыкновенной температуре она подвергалась перегонке. Прежде чем жидкость нагрелась до кипения, из нее началось выделение газа, причем в приемник переходит летучий продукт с запахом ацетона. Газ, по испытании баритовой водой, оказался угольной кислотой. Перегонка продолжалась, пока еще переходила летучая жидкость. Дистиллят насыщался поташом; выделившаяся на поверхности раствора жидкость ⟨была⟩ отделена, и раствор снова был подвергнут отгонке. Таким образом я получил более 0,5 г вещества, обладавшего всеми характеристическими свойствами ацетона. Высушенная сплавленным поташом жидкость перегонялась почти без остатка при 56—58° и застывала при смешивании с двусернистокислым натром в массу чешуйчатых кристаллов. При окислении двухромокислым кали с серной кислотой получаются угольная и уксусная кислоты.

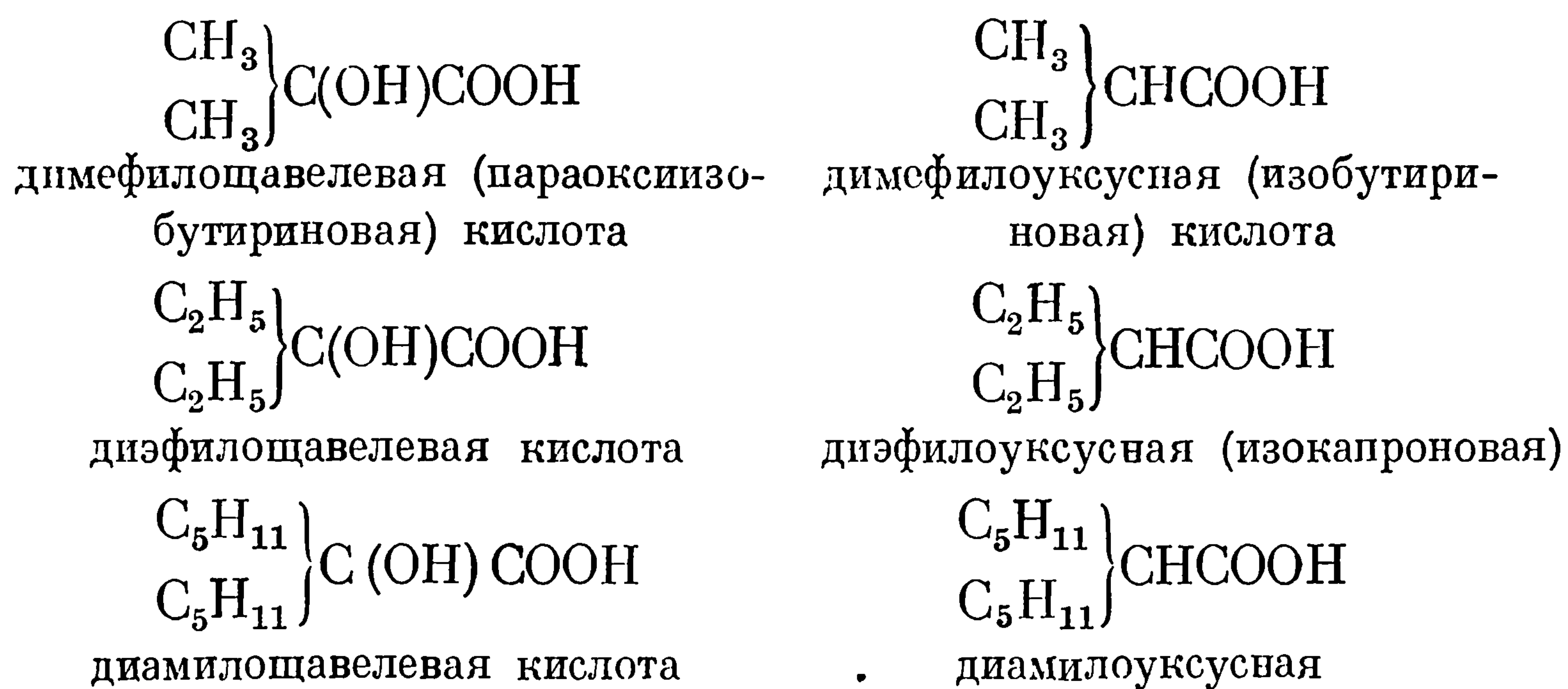
Совершенно такое же распадение наблюдали Франкланд и Стеделер при сплавлении с едким кали кислот димефилощавелевой и ацетоновой [5].

Параоксиизобутириновая кислота по своему химическому строению, а следовательно, и по своим химическим отношениям представляет только первый член целого ряда оксикислот, из которых многие уже известны в настоящее время. Сюда принадлежит большинство кислот, полученных Франкландом действием цинка и иодистых ал-

когольных радикалов на щавелевый эфир. Кислоты эти следующие: димефилощавелевая (параоксиизобутириновая), эфиломефилощавелевая, диэфилощавелевая. Франкланд в своей подробной статье* о строении этих кислот и их изомеров, а также и о тех главных превращениях, которые ставят названные кислоты в ближайшую родственную связь с другими телами, упомянул только вскользь о их отношении к кислотам жирного ряда. Между тем эту связь можно было предсказать уже тотчас вслед за открытием первых членов этого ряда, и дальнейшие его исследования действительно служили тому подтверждением.

Несколько ранее работы Франкланда с оксикислотами появились его первые исследования продуктов последовательного действия натрия и галоидных алкогольных радикалов на уксусный эфир. Между прочим, им получены были при этой реакции кислоты жирного ряда: димефилоуксусная, диэфилоуксусная и впоследствии дипсевдопропилоуксусная. Я еще прежде** указывал на весьма вероятное тожество открытой мною тогда изобутириновой кислоты с кислотой димефилоуксусной[6], теперь же тожество параоксиизобутириновой кислоты с димефилощавелевой делает это предположение почти доказанным фактом, и, кроме того, позволяет нам ясно видеть отношения между обоими рядами кислот, полученных Франкландом синтетически.

Вот эти два ряда:



$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH)COOH$ — димефилощавелевая (параоксиизобутириновая) кислота; $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCOOH$ — димефилоуксусная (изобутириновая) кислота

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}C(OH)COOH$ — диэфилощавелевая кислота; $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CHCOOH$ — диэфилоуксусная (изокапроновая)

$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}C(OH)COOH$ — диамилощавелевая кислота; $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}CHCOOH$ — диамилоуксусная

* E. Frankland, B. F. Duppa, Ann., 1867, *142*, 1.

** См. «Об изомерии органических соединений». Магистерская диссертация.

Все кислоты первого вертикального ряда должны переходить при действии иодоводорода в соответствующие им жирные кислоты второго вертикального ряда, подобно тому как молочная кислота переходит в пропионовую. Заметим кстати, что две другие оксикислоты Франкланда: эфило-мефилощавелевая и амилогидрощавелевая, находятся в таких же простых отношениях, первая к неизвестной эфило-мефилоуксусной или изовалерьяновой кислоте, вторая же к амилоуксусной или изоэнантовой*. Здесь мы видели, какое место занимает параоксиизобутириновая кислота в ряду других кислот аналогичного с ней строения; что же касается до других оксикислот, близких к ней по химическому характеру и образующих свои самостоятельные ряды, то для уяснения этого вопроса мы можем сослаться на упомянутую выше статью Франкланда. Но я в то же время позволю себе предложить новую классификацию и номенклатуру оксикислот, отличающуюся некоторым образом от данной Франкландом. Мне кажется, что она должна быть предпочтена номенклатуре Франкланда как более рациональная.

Химическая номенклатура, как показывает нам история химии, вообще весьма изменчива. Эта изменчивость есть, впрочем, явление весьма естественное, так как номенклатура служит отражением тех теоретических воззрений, которые господствуют в известном периоде науки. Но если вообще трудно усваиваются новые теоретические понятия, то еще труднее отучаться от старых названий, усвоенных при начальном изучении. Теоретические взгляды в химии меняются так быстро, что почти каждому химику приходится переживать несколько таких периодов. Потому-то современная химия представляет такую калейдоскопическую смесь разнородных названий. В ней, можно сказать, отражается все прошедшее науки. Понятно также, что приверженцы известной системы, стараясь перестроить все здание науки по принятому ими новому плану, включали иногда в переделку и всю прежнюю номенклатуру. Из этих новых имен часть входила в общее употребление, заменяя старые, но в то же время для массы

* Строение последней кислоты близко к нормальным кислотам, но она принадлежит к ряду изокислот, потому что содержит изоамил.

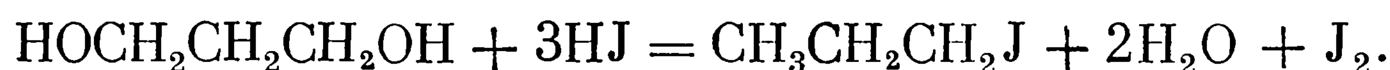
других соединений удерживаются старые названия. Таким-то образом часто для веществ, близких по химическим превращениям, мы встречаем названия, основанные на принципах, не имеющих почти ничего между собою общего, и совершенно справедливо Erlenmeyer сказал, что «man veranlasst wird unsere ganze Nomenclatur als principlose zu bezeichnen»[7]*. Но если позволительно изменять систему классификации, то не всегда то же можно сказать о номенклатуре. Не нужно при этом забывать, что принципы, положенные в основание известной системы и номенклатуры, легко могут измениться в продолжение каких-нибудь десяти лет, а через больший период времени перейти уже в область истории. Но если системы меняются, то, напротив, не так легко меняются введенные ими названия, и таким образом наука будет постоянно более и более загромождаться массой не соответствующих уже более ее понятиям имен. Я, впрочем, далек от той мысли, чтобы отрицать пользу введения рациональной номенклатуры вообще. Напротив, считаю это в высшей степени полезным и необходимым для таких групп соединений, которые настолько изучены, что химические отношения их представляются вполне ясными. В подобных случаях классификация и соответствующая номенклатура не только облегчают обзор известных уже химических отношений, но указывают также на новые, могущие открыться отношения. Такова, например, группа гликолов и оксикислот. И если я предлагаю классификацию и номенклатуру этих соединений, то не потому, чтобы *только дать новый ряд названий*. Притом же моя номенклатура не заключает в себе указанных выше неудобств нововведений, как дающая только общие генетические наименования, и легко может быть оставлена, когда вновь открытые химические отношения потребуют изменения ее.

По своему происхождению и по месту, занимаемому ими в общей системе классификации, одноосновные оксикислоты стоят в ближайших родственных отношениях к гликолам и к жирным кислотам. Подобно тому как эти последние образуются окислением алкоголей,

* E. Erlenmeyer, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig, Bd. I, Lief. 1, 1867, S. 73.

оксикислоты происходят из гликолов. Заключая в своем составе, кроме карбоксила, еще водяной остаток, связанный с неокисленным углеродом, оксикислоты, с этой стороны, в своих реакциях представляют большую аналогию с алкоголями. На этот их характер обращали внимание уже многие химики. Совершенно согласно с отношениями их к гликолам, оксикислоты представляют также возможность перехода к соответствующим жирным кислотам, а некоторые из них также к кислотам двуосновным. Вот те главные химические отношения, которые должны быть прежде всех других приняты во внимание при классификации и номенклатуре оксикислот. Но обратимся прежде к гликолам.

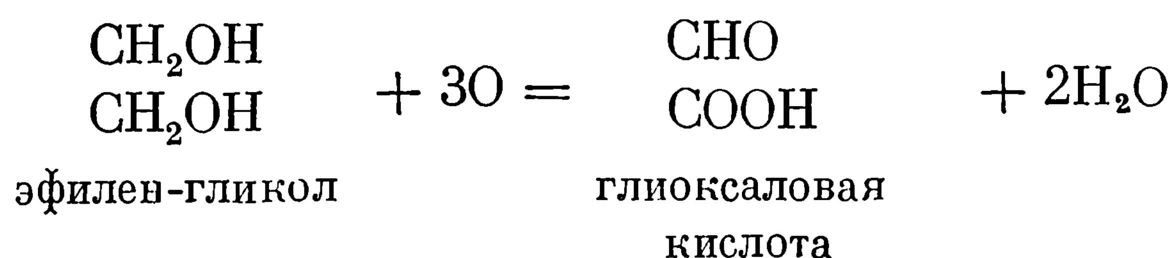
Все химики приняли название *нормальных* для алкоголей, имеющих общую формулу $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, беря в этом случае за прототип один из простейших алкоголей, наиболее исследованный,— алкоголь эфильный. Сообразно с этим всего естественнее принять за образец нормальных непредельных углеводородов простейший из известных гомологов и притом происходящий от нормального алкоголя — эфилен CH_2CH_2. Общая формула таких *нормальных* непредельных углеводородов первой степени будет $(CH_2)_n$. В самом деле, из них возможен переход только к одним нормальным алкоголям. Для примера возьмем $CH_2CH_2CH_2$. Присоединяя к такому пропилену воду, получим *только нормальный* пропильный алкоголь $CH_3CH_2CH_2OH$. Присоединяя иодоводород или два гидроксила, получим $CH_3CH_2CH_2J$ и $HOCH_2CH_2CH_2OH$. Этот гликол при восстановлении может дать опять только производное нормального алкоголя:



$$HOCH_2CH_2CH_2OH + 3HJ = CH_3CH_2CH_2J + 2H_2O + J_2.$$

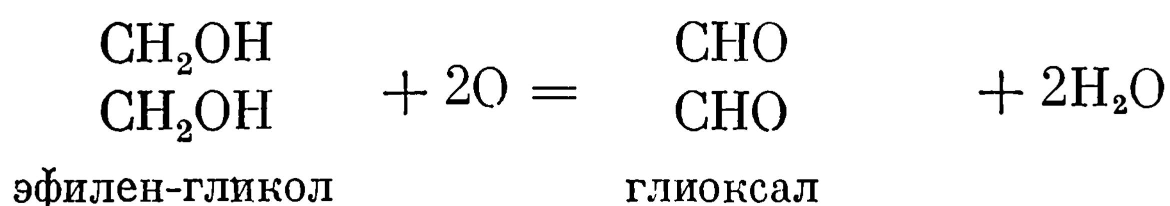
Таким образом, нормальными гликолами я считаю более основательным назвать те, которые могут происходить из углеводородов $(CH_2)_n$ присоединением к ним двух гидроксилов, и они будут иметь, следовательно, общую формулу $\begin{matrix} CH_2OH \\ (CH_2)_n \\ CH_2OH \end{matrix}$. Они должны быть способны замещением одного OH водородом переходить в соответствующие нормаль-

ные алкоголи и могут давать при окислении соответствующие им альдегиды, оксикислоты и двуосновные кислоты, подобно тому как:



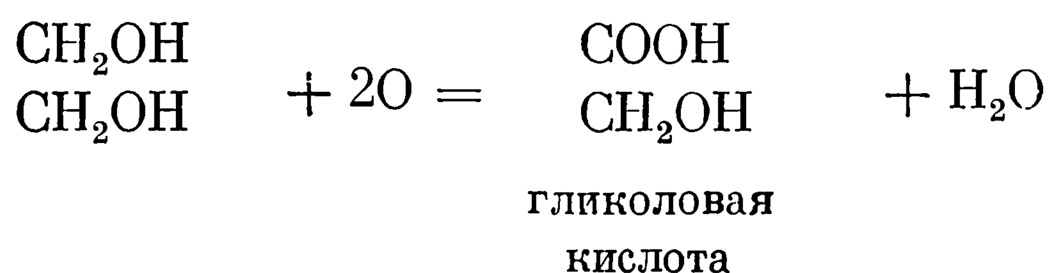
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} CHO \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$$

эфилен-гликол — глиоксаловая кислота



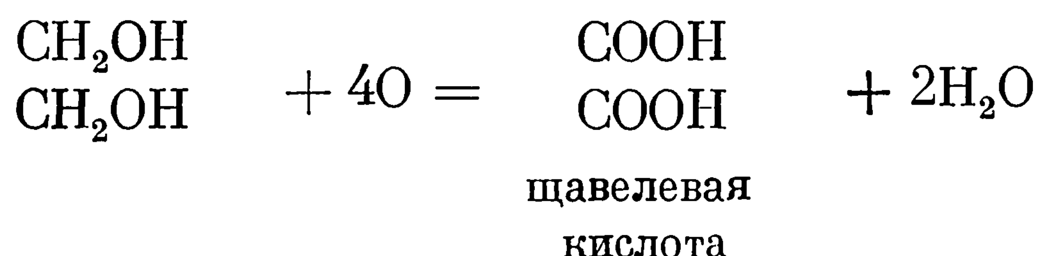
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix} + 2H_2O$$

эфилен-гликол — глиоксал



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} COOH \\ CH_2OH \end{matrix} + H_2O$$

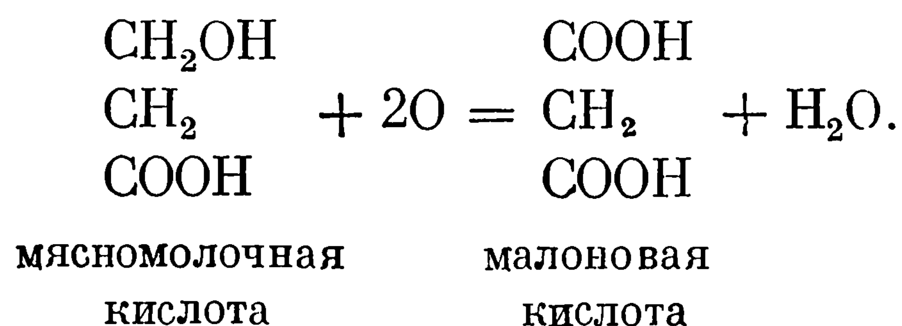
гликоловая кислота



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} + 4O = \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$$

щавелевая кислота

Последняя реакция есть характеристическая для этого ряда гликолов, и хотя, за исключением предыдущего примера, неизвестно других случаев перехода гликолов в соответствующие им двуосновные кислоты, но есть случаи, когда промежуточный продукт окисления переходит в двуосновную кислоту:



$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

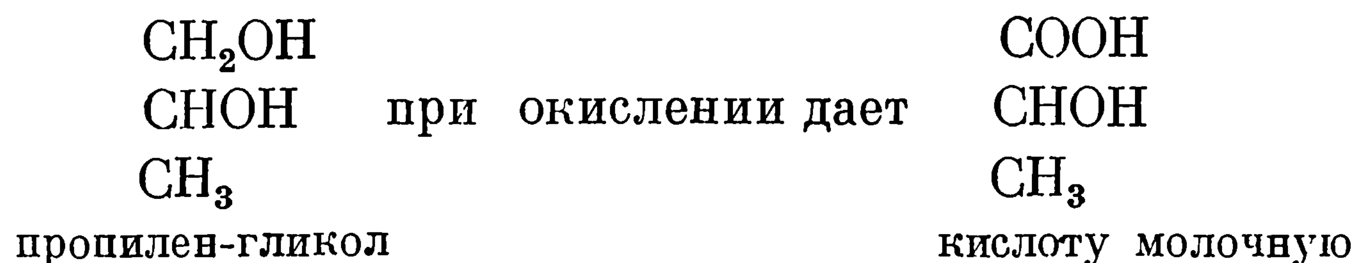
мясномолочная кислота — малоновая кислота

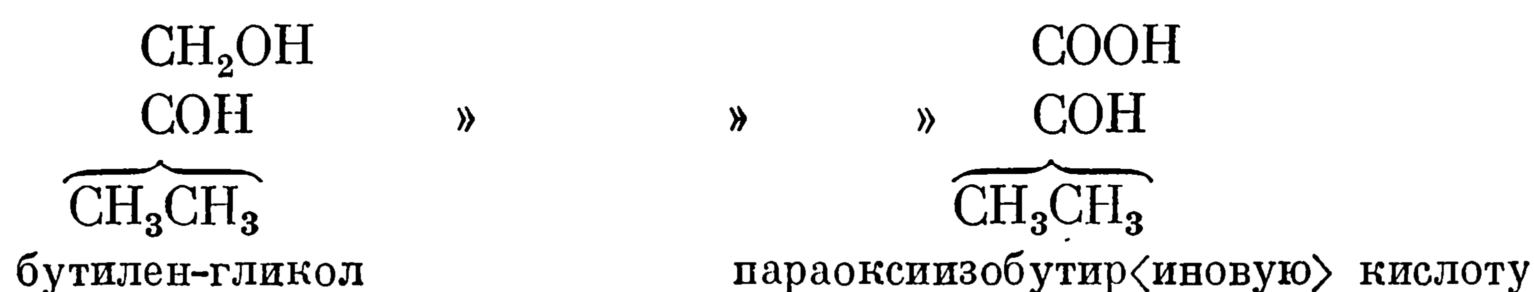
Из гликолов, принадлежащих к этому ряду, известен с достоверностью только один эфилен-гликол. Но, кроме гликолов с вышеприведенной общей формулой, могут быть и другие, способные переходить в двуосновные кислоты. Они отличаются от предыдущего ряда тем, что при всех тех превращениях, когда нормальные

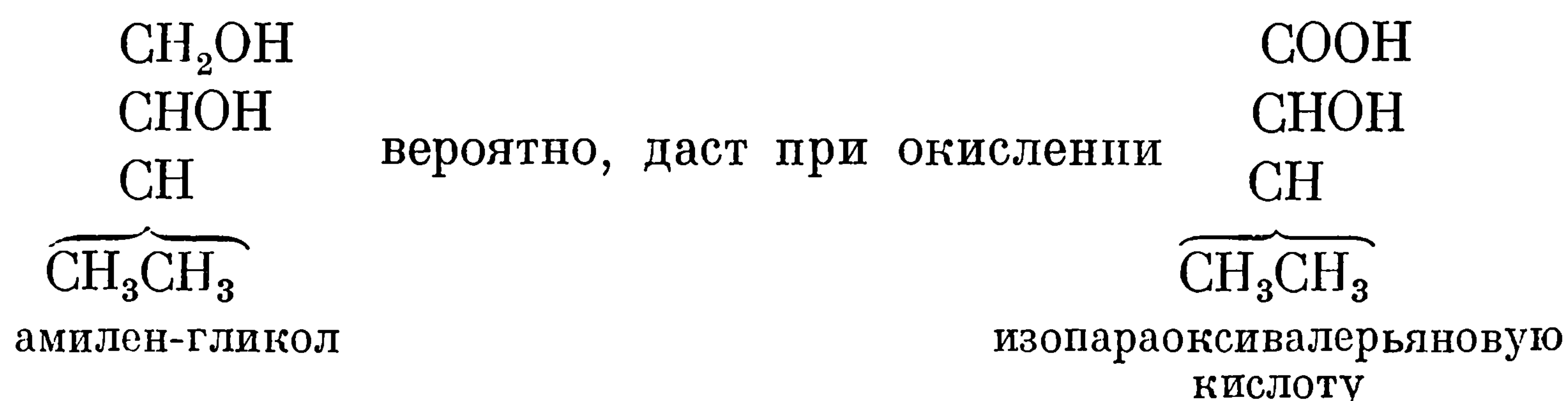
гликолы переходят в нормальные алкоголи, они будут переходить в изоалкоголи или их производные. Первый член этого ряда, очевидно, не может содержать менее четырех атомов углерода, так как с четвертого гомологичного ряда начинается возможность существования изоалкоголей, и будет иметь формулу $\begin{matrix} CH_2OH \\ CH\,CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}$. Замещая один водяной остаток водородом, он должен переходить в изобутильный алкоголь $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CHCH_2OH$. Общая формула таких гликолов будет $\begin{matrix} CH_2OH \\ C_nH_{2n}, \\ CH_2OH \end{matrix}$ где C_nH_{2n} может иметь всякое возможное строение, но только не $(CH_2)_n$. Согласно с указанными отношениями к изоалкоголям, такие гликолы основательнее назвать *изогликолами*. Этот ряд не имеет еще в настоящее время представителей.

В третьем ряде могут быть предварительно сопоставлены те гликолы, которые при окислении могут давать только одноосновные оксикислоты (одноосновные двуатомные) и, следовательно, имеют только один из двух водяных остатков связанным с CH_2, другой же может быть соединен с CH или C. Эти гликолы могут переходить только в псевдоалкоголи, или так называемые гидраты углеводородов C_nH_{2n} (амилен-гидрат и т. п.). Ряд этот я называю вообще *парагликолами*, но, собственно говоря, его можно подразделить на две группы. Первая, в которой поместятся гликолы, имеющие один гидроксил связанным с CH_2, другой же — с CH, и эти-то гликолы собственно должно назвать *парагликолами*; между тем как другая группа гликолов, содержащая второй гидроксил связанным с C, будет переходить в ряд только оксиизокислот и может назваться *параизогликолами*. Не вдаваясь, однако, в подробности классификации, скажем, что большинство известных в настоящее время гликолов принадлежит к этому ряду, и мы можем дать им следующую условную общую формулу: $\begin{matrix} CH_2OH \\ C_nH_{2n}OH \end{matrix}$, где второй водяной остаток

поставлен подле группы C_nH_{2n}, чтобы, в отличие от предыдущих общих формул, показать, что он соединен не с CH_2. Представителями двух подразделений этого ряда будут два первые гликола:

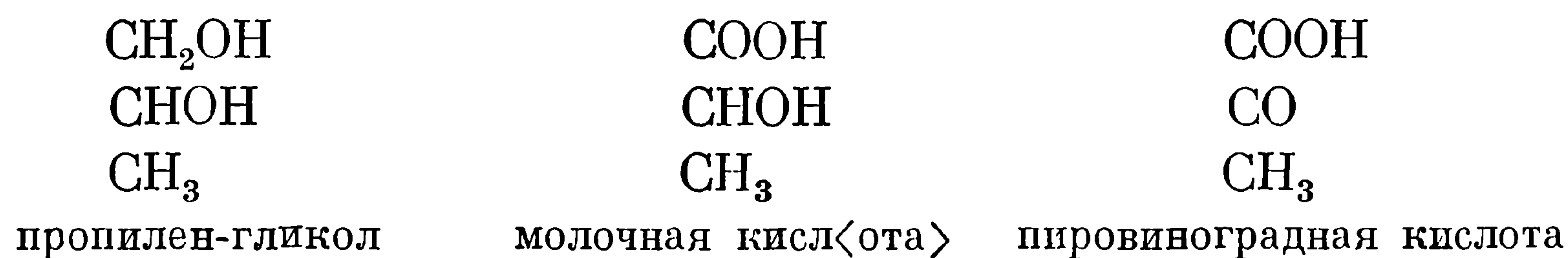






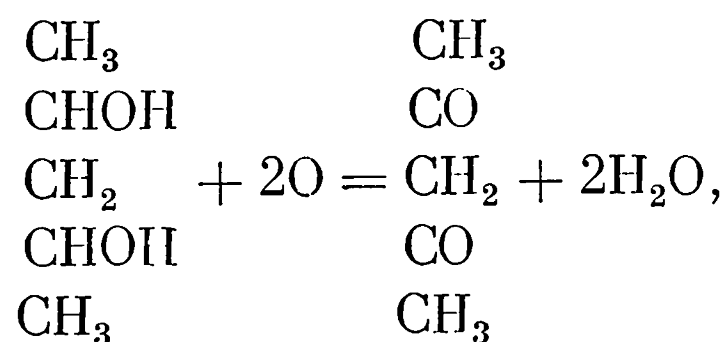
К этому же ряду, вероятно, принадлежит и гексилен-гликол.

Принадлежащие сюда гликолы будут также иметь промежуточные степени окисления, которые будут отличаться от своих аналогов тем, что не переходят далее в двуосновные кислоты:

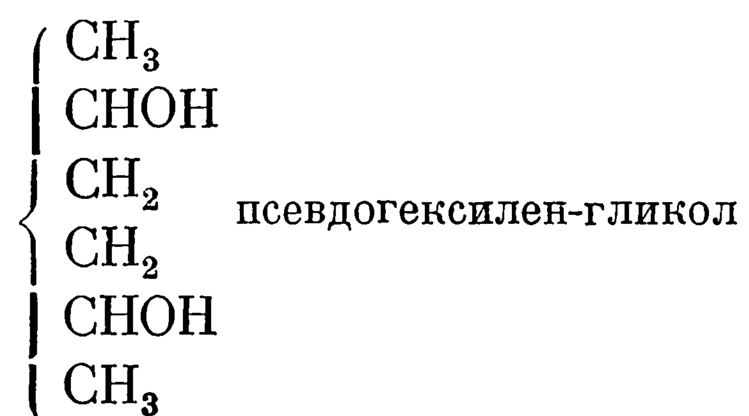


Наконец, кроме вышеназванных трех рядов, могут еще существовать гликолы, водные остатки которых ни один не соединен с группой CH_2. Эти гликолы еще весьма мало известны. и об их характеристических реакциях нельзя сказать ничего положительного. Можно, однако, с большою вероятностию полагать, что при окислении они не будут переходить в кислоты, но, подобно

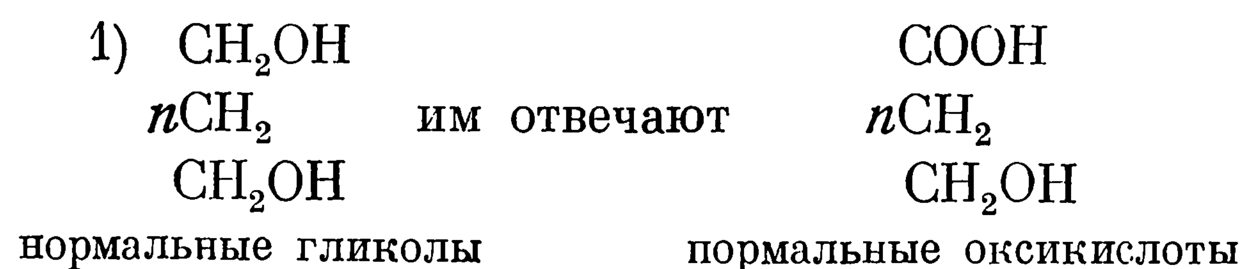
псевдоалкоголям вторичным и третичным, или переходить в кетонообразные тела, например



или распадаться на несколько самостоятельных углеродных групп. Я называю их *псевдогликолами*. Сюда принадлежит один из изомерных гексильных гликолов, полученный Вюрцем из диаллила. Ему можно дать следующую вероятную формулу:

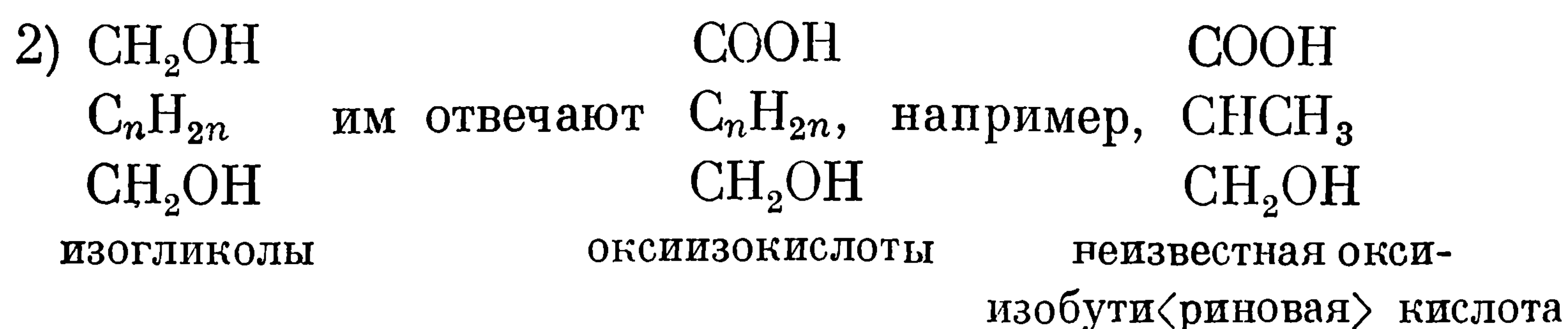


Для первых трех рядов гликолов мы будем иметь соответствующие им три ряда оксикислот:

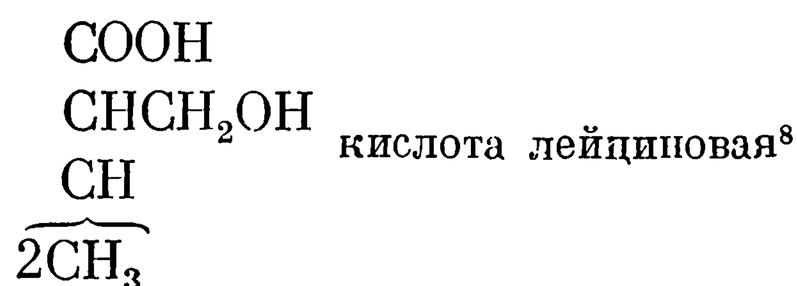


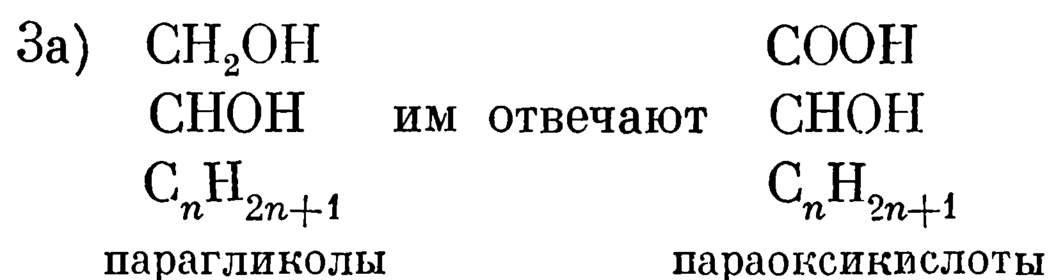
Сюда принадлежат только две из известных в настоящее время оксикислот:



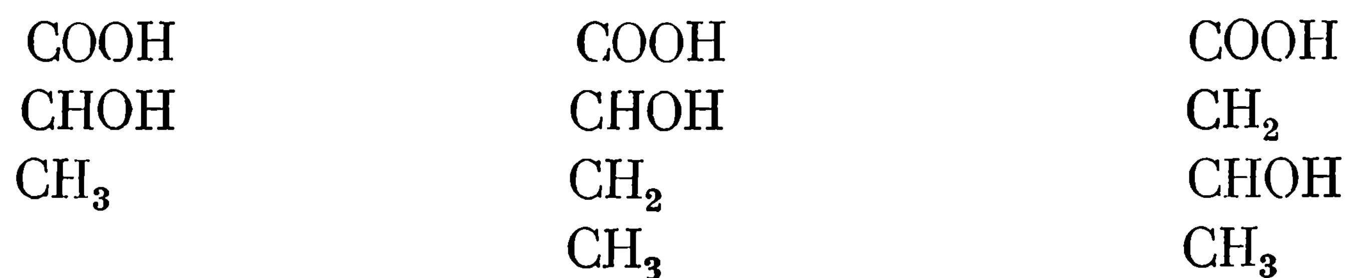


Сюда, может быть, принадлежит также лейциновая кислота, полученная Lippmann'ом из хлороокиси углерода и амилена, если только она действительно существует:





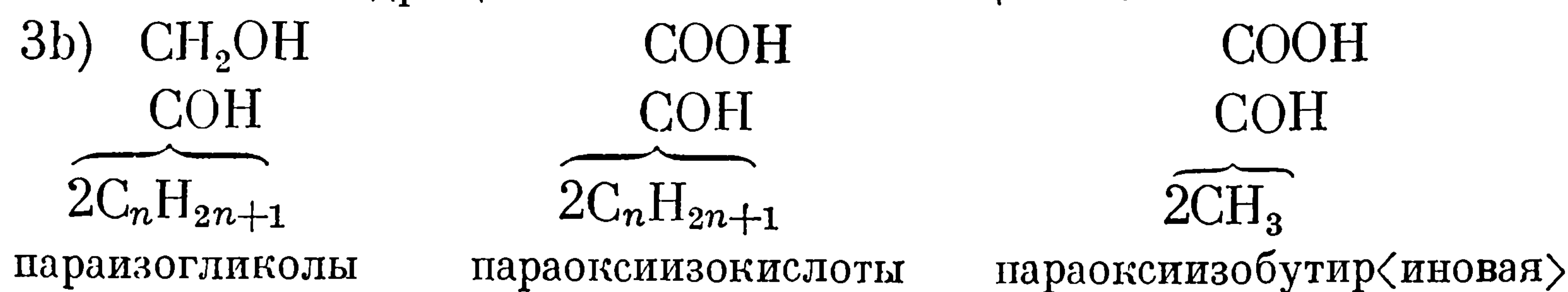
Сюда относятся:



параоксипропионовая (об⟨ыкновенная⟩ молочная) α-параоксибутир⟨иновая⟩ β-параоксибутир⟨иновая⟩



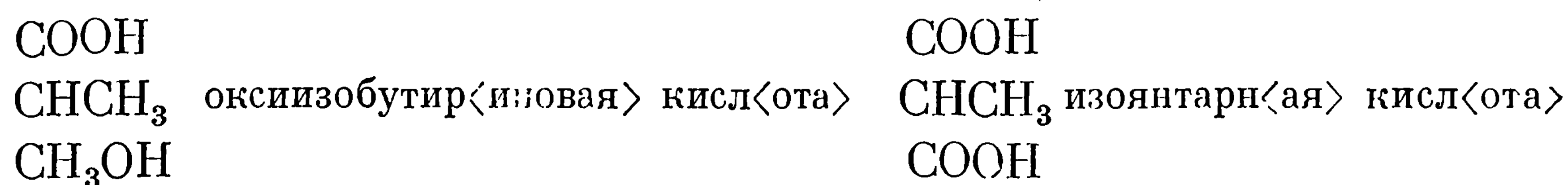
амилогидрощавелевая лейциновая[9]



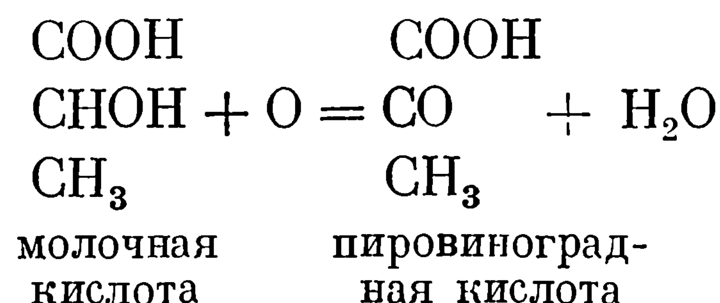


Четвертый ряд гликолов, как замечено выше, не может иметь соответствующих им оксикислот.

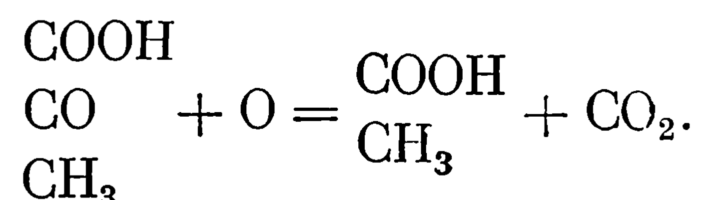
Подобно тому как нормальные гликолы переходят восстановлением в нормальные алкоголи, так и *нормальные оксикислоты* будут переходить в нормальные кислоты жирного ряда; напротив, окислением каждая из них должна давать двуосновную кислоту. Подобным же образом оксиизокислоты, переходя восстановлением в изокислоты жирного ряда, при окислении будут давать двуосновные изокислоты. Так, например, неизвестная оксиизобутириновая кислота должна окислиться в изоянтарную кислоту:



Параоксикислоты, распадающиеся на две группы, будут следующим образом разниться между собою. *Собственно параоксикислоты* содержат алкогольный гидроксил связанным с CH. Они при восстановлении могут переходить или в нормальные, или в изокислоты. Напротив, *параоксиизокислоты*, имея группу OH, соединенную с C, могут давать при этих условиях только изокислоты жирного ряда. Продукты же окисления обеих групп параоксикислот будут совершенно различны между собою. Первые могут образовать кетонокислоты, например

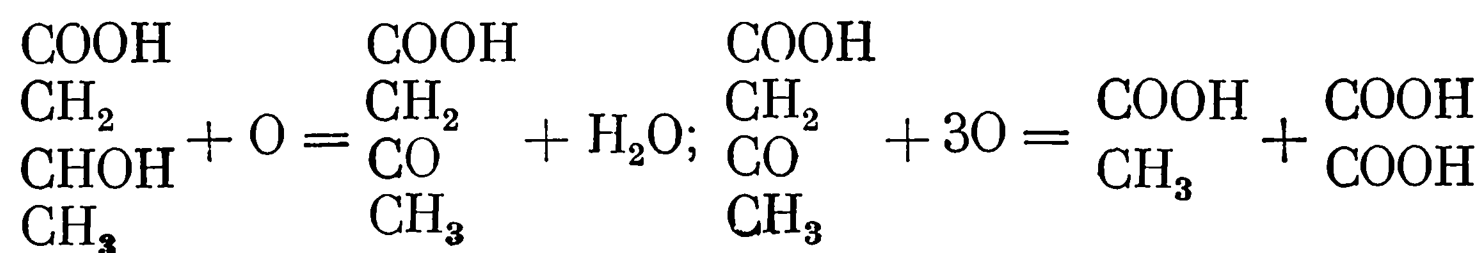


Дальнейшая реакция окисления должна состоять в распадении на соединения с меньшим содержанием углерода, и весьма вероятно, что будут образовываться жирные кислоты, содержащие углерода одним паем менее сравнительно с оксикислотой, в том случае, когда группа СО стоит рядом с СООН, как в пировиноградной, которая, вероятно, даст уксусную кислоту и угольную:



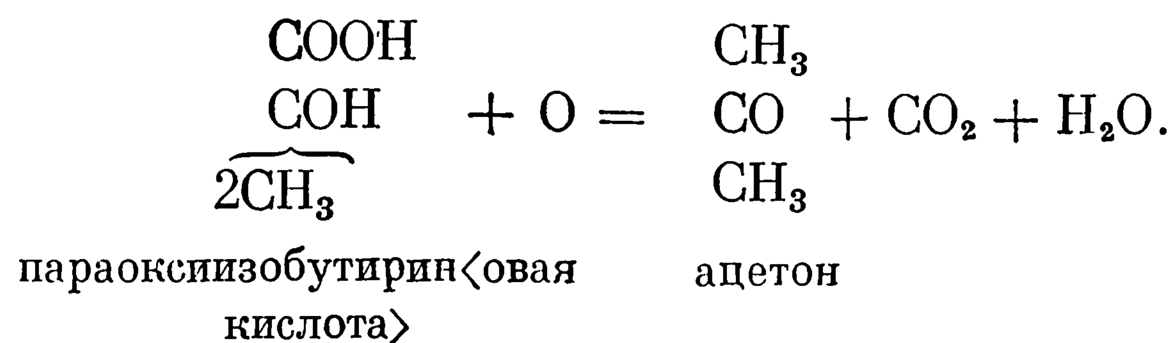
Хотя для пировиноградной кислоты прямых наблюдений не было сделано, но известно, что молочная кислота окисляется в уксусную, угольную и частию муравейную*.

Если же группа СНОН соединена с карбоксилом посредством nCH$_2$, то продукты окисления будут другие. Например, для кислоты с четырьмя паями углерода может быть:



кетонокислота — уксусная, щавелевая кислота

Напротив, *параоксиизокислоты* должны при первой же фазе окисления распадаться на низшие углеродные соединения. Например (как я указал выше):

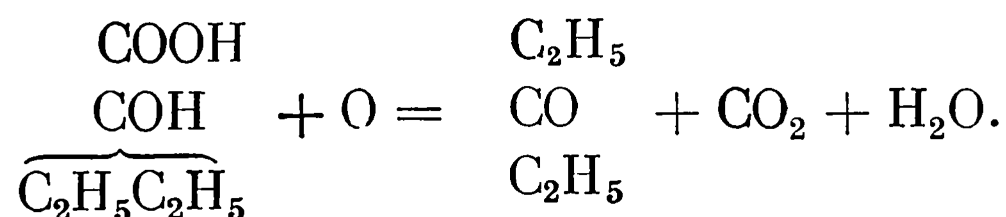


параоксиизобутирин<овая кислота> — ацетон

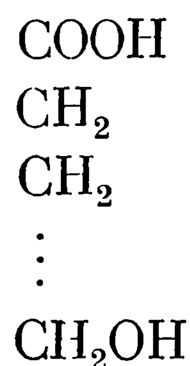
---

* L. Dossios, Ann. 1868, *146*, 173.

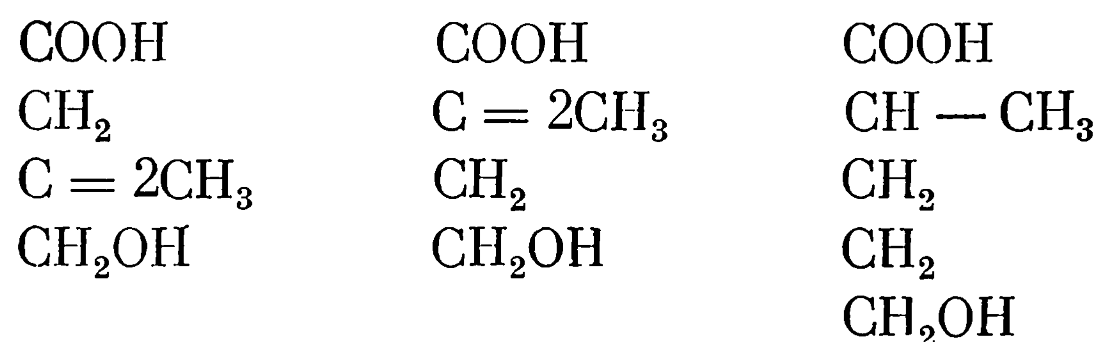
Диэфилощавелевая кислота дает при этом угольную кислоту и диэфил-кетон и т. д.:



Очевидно, для высших членов некоторых из этих рядов оксикислот могут существовать по нескольку изомеров. Только нормальные оксикислоты не могут иметь изомеров, как показывает их общая формула:



Для оксиизокислот с шестью паями углерода возможны, например, три следующие изомера:



Пример изомерии для параоксикислот представляют две оксибутириновые кислоты.

В настоящее время было бы весьма затруднительно дать определенную номенклатуру для всех возможных в каждом ряде изомеров. Это до некоторой степени удобно только для параоксикислот. Изомерия здесь будет зависеть от того, соединен ли гидроксил с первым, ближайшим к карбоксилу, СН или со вторым и т. д. Смотря по этому, можно бы к названию кислоты прибавить альфа, бета или первая,

вторая[10] и т. д. В своем предварительном сообщении * я назвал кислоту, полученную мною из хлоргидрина пропилена, α-оксибутириновой кислотой, для отличия ее от оксибутириновой из бромобутириновой кислоты. Сообразно с вышесказанным, ее следует назвать β-оксибутириновой кислотой. Я нахожу такое изменение тем более удобным, чтобы не затруднять химическую номенклатуру различными названиями для одного и того же вещества. Wislicenus назвал кислоту, полученную им восстановлением ацетоуксусной кислоты, β-оксибутириновой. Так как кислота эта должна быть тожественна с моею, то перемена названия оказывается вдвойне необходимой.

Для параоксиизокислот можно бы сохранить номенклатуру Франкланда, так как она вполне выражает строение их. Эта номенклатура имеет только то неудобство, что указывает единственно на отношения их к щавелевой кислоте и опускает из виду более близкие отношения к жирным изокислотам. Удобнее было бы кажется, например, кислоту

$$\begin{array}{l} COOH \\ \underbrace{COH}_{2C_2H_5} \end{array}$$

назвать не диэфилощавелевою, но диэфилооксиуксусною и т. п.

Принятая мною группировка оксикислот сходна, повидимому, в некоторых чертах с данной Франкландом. Так, у меня и у Франкланда оксикислоты общей формулы

$$\begin{array}{l} COOH \\ COH \\ 2C_nH_{2n+1} \end{array}$$

помещены в одну отдельную группу. Он называет их вторичными, так как они происходят из щавелевой кислоты замещением в одном из ее карбоксилов радикального кислорода двумя алкогольными радикалами или одним радикалом и паем водорода



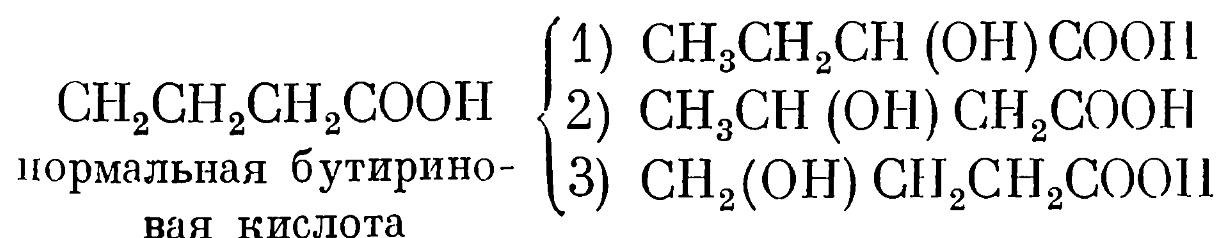
$$\begin{array}{ll} COOH & CR_2OH \\ COOH & COOH \end{array}$$

* В. В. Марковников, Z. f. Ch., 1868. [2], *4*, 620.

Но это сходство скорее можно считать случайным. Собственно говоря, моя классификация должна быть отлична, потому что происхождения и превращения кислот, принятые мною за основание, совершенно другого рода. Франкланд выводил свою классификацию только из химического строения, мало обращая внимания на химические отношения. Он взял за основание относительную связь карбоксила (оксатила)[11] с углеводородными группами и водяным остатком; между тем как я старался обращать внимание не только на химическое строение, но также и на те химические связи, которые существуют между оксикислотами и другими рядами веществ в их главных реакциях. По Франкландовой системе, например, вещества, помещенные в группу *нормальных* оксикислот, оказываются совершенно различными по реакциям окисления. Одни из них дают двуосновные, другие же — только кетонокислоты. То же самое находим и в его *нормальных олефинных* кислотах. Точно так же кислоты одного и того же ряда при раскислении могут у него переходить в нормальные или изокислоты. Например, одна из нормальных оксивалерьяновых кислот должна переходить в изовалерьяновую кислоту. Что же касается до той непосредственной связи, в которой стоят оксикислоты к гликолам, то Франкландом она оставлена совершенно без внимания. Оттого-то у него кислоты одного ряда могут происходить из гликолов, имеющих по своему строению и превращениям весьма мало общего между собою. Его нормальная молочная кислота происходит из гликола, переходящего в псевдоалкоголь, и стоит рядом с гликоловой, полученной из нормального гликола, и т. д.

Исследование параоксибутириновых кислот различного происхождения

Оксибутириновая кислота, происходящая из бромобутириновой, служит единственным представителем тех оксикислот, которые могут происходить из нормальной бутириновой кислоты замещением одного водорода в радикале гидроксилом. Теоретически здесь возможны три случая изомерии:

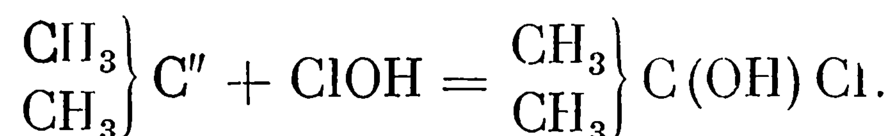


$$CH_2CH_2CH_2COOH \begin{cases} 1)\ CH_3CH_2CH(OH)COOH \\ 2)\ CH_3CH(OH)CH_2COOH \\ 3)\ CH_2(OH)CH_2CH_2COOH \end{cases}$$

нормальная бутириновая кислота

Чтобы решить вопрос, которая из этих трех формул принадлежит оксибутириновой кислоте, мы не имеем еще никаких положительных данных, но по некоторым соображениям, о которых будет сказано ниже, ей можно дать первую из вышеприведенных формул. Разрешение этого вопроса для моих специальных целей было очень важно, поэтому мною были предприняты исследования, цель которых состояла в получении двух новых изомеров оксибутириновой кислоты. Зная их формулу, можно было путем исключений дойти до формулы кислоты, происходившей из бромобутириновой.

Я уже прежде высказал*, что самая вероятная формула пропилена $\begin{matrix} CH_2' \\ CH' \\ CH_3 \end{matrix}$. Только с помощью ее и еще другой $\begin{matrix} CH_3 \\ C'' \\ CH_3 \end{matrix}$ можно объяснить происхождение иодистого псевдопропила прямым соединением пропилена с HJ. Но существуют многие другие соображения, исключающие возможность второй формулы, и большинство химиков склоняется, кажется, теперь к первой. Я считаю эти соображения настолько известными, что лишнее было бы приводить их здесь. Во всяком случае, соединение пропилена с хлорноватистой кислотой и превращение полученного таким способом хлоргидрина в оксикислоту разрешало тотчас вопрос о строении пропилена. Если бы он имел вторую формулу, то соединение его с ClOH могло бы идти только одним путем:

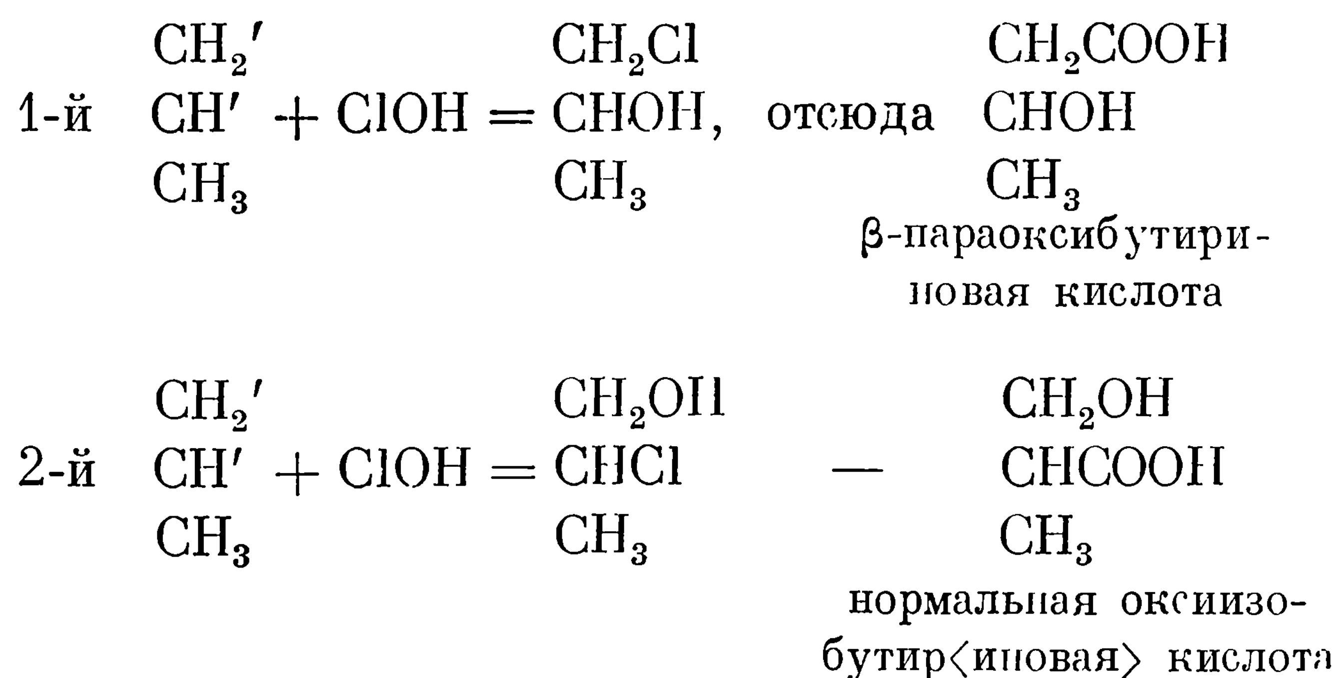


$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C'' + ClOH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C(OH)Cl.$$

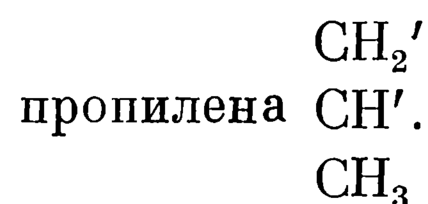
Замещая Cl карбоксилом, мы получаем кислоту параоксиизобутириновую. С пропиленом первой формулы мы имеем, напротив,

* См. «Об изомерии органических соединений», Казань, 1865[12].

два возможных случая соединения, ведущие к двум различным оксикислотам:



Полученные мною до сих пор результаты разрешают только первый вопрос. Кислота, происходящая из хлоргидрина, положительно различна от описанной выше параоксиизобутириновой кислоты, и, таким образом, это служит новым доказательством в пользу формулы пропилена



Пропилен, служивший для этих опытов, получался всегда из иодистого псевдопропила разложением его алкогольным раствором едкого кали. Газ собирался в стеклянные баллоны 20—30 литров вместимости. Раствор хлорноватистой кислоты приготовлялся по способу Бутлерова* и выливался прямо в баллон, который герметически закупоривался. Наполненные таким образом баллоны оставлялись в продолжение недели в темном месте и в это время несколько раз взбалтывались. Затем вместе с осадком и с прибавлением небольшого количества желтой окиси ртути жидкость перегонялась в реторте до тех пор, пока водный дистиллят по насыщении сернокислым натром при нагревании не выделял маслянистого слоя на поверхности. Дистиллят

* А. М. Бутлеров, Ann., 1868, *145*, 272 [13].

представляет водную жидкость, более или менее острого, а иногда и сильно едкого запаха, на дне которой всегда собирается маслянистый слой, от которого она должна быть отделена. Масло промывается небольшим количеством жидкости последнего дистиллята, и промывная вода отделяется фильтрованием чрез мокрую фильтру. Она присоединяется к первому водному дистилляту, и все вместе насыщается сухим сернокислым натром, нагревая жидкость почти до кипения. При этом на поверхности выделяется маслянистый слой, который снимают и взбалтывают с концентрированным раствором двусернистокислого натра. Отделив снова масло, настаивают его на прокаленном и, наконец, на сплавленном поташе. Упомянутое масло есть нечистый хлоргидрин пропилена. Он очень сильно удерживает воду и не может быть совершенно высушен указанным способом, хлористый же кальций в нем растворяется. Чтобы получить чистый хлоргидрин, сырой продукт, по возможности высушенный, подвергают фракционированной перегонке.

Жидкость начинает кипеть около 80° и термометр быстро повышается до 100°. От этой температуры начинает перегоняться водный хлоргидрин, причем термометр постоянно поднимается до 120°. Между 120 и 135° переходит бо́льшая часть хлоргидрина, и из этой-то порции, после нескольких перегонок, можно получить чистый продукт.

Для определения хлора взят продукт с точкой кипения 127°.

0,5365 г вещества дали 0,8027 AgCl,

что отвечает:	теория для C_3H_7ClOH:
Cl = 37,02%	37,56%

Полученный этим способом хлоргидрин совершенно сходен по свойствам с приготовленным Oser'ом из пропилен-гликола по способу Вюрца. Он представляет бесцветную жидкость с запахом, напоминающим несколько алкогольный и в то же время сладковатый; вкус тоже сладковатый. Кипит при 127°. Он легко растворим в воде, но не смешивается с нею во всех пропорциях. Водный раствор щелочей при смешивании мгновенно разлагает хлоргидрин на окись пропилена;

почти так же легко действуют на него горячие растворы углекислых щелочей.

Конечно, подобного сравнения недостаточно для того, чтобы решить вопрос о тожестве обоих хлоргидринов, Oser'а и моего, но для меня это был посторонний вопрос. Впрочем, по всем вероятиям, оба тела суть одно и то же вещество.

Для превращения хлоргидрина в цианистый продукт он нагревался с пайным количеством KCy и небольшим количеством алкоголя в запаянных трубках до 100°. Чрез четыре дня трубки были открыты и содержавшаяся в них темнобурая масса выщелочена алкоголем. По разбавлении жидкости небольшим количеством воды к ней прибавлялось едкого кали, и она кипятилась до тех пор, пока не прекратилось выделение NH_3. Едкое кали до́лжно прибавлять понемногу и не иначе, как в растворе; в противном случае кусочек его, прибавленный к горячей жидкости, способствует быстрому образованию паров и часть жидкости будет выброшена из колбы. Когда разложение окончилось, жидкость, выпаренная досуха в водяной бане для удаления алкоголя, снова разводится водой и образовавшуюся калийную соль разлагают серной кислотой. Для извлечения органической кислоты подкисленную жидкость вытягивают несколько раз свежим эфиром, который потом отгоняют. Таким образом получается водный раствор кислоты, который бывает обыкновенно окрашен более или менее сильно в коричневый цвет и содержит муравейную и серную кислоты. Первую удаляют выпариванием, для удаления же последней кислоту переводят в свинцовую соль кипячением с углекислым свинцом, фильтруют от осадка и разлагают сероводородом. При этом получается слабо окрашенный раствор кислоты, и для окончательного обесцвечивания его кипятят с животным углем, выпаривают до густоты сиропа в водяной бане и, наконец, под колоколом воздушного насоса над серной кислотой. Чрез несколько дней кислота превращается в густую сиропообразную массу.

Так как цинковая соль весьма характеристична для различия оксиизобутириновой и оксибутириновой кислот, то кислота была насыщена углекислым цинком. При этом получилась соль с призна-

ками, совершенно отличными от обеих предыдущих солей. При выпаривании ее над серной кислотой она превращается сначала в густую прозрачную массу и, наконец, застывает в твердое тело с едва заметным кристаллическим сложением.

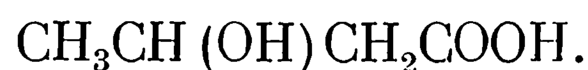
Эта соль была снова разложена H_2S, и водный раствор кислоты насыщен при кипячении свежеосажденной окисью серебра. Профильтрованный кипящий раствор дал по охлаждении небольшое количество белого хлопчатого осадка, который был отделен. Так как серебряная соль оказалась довольно легко растворимою в воде, то раствор ее выпаривался до половины над серной кислотой. Полученная таким образом серебряная соль при определении серебра дала результаты, показывающие, что кислота имеет формулу $C_3H_6(OH)COOH$.

I. 0,2035 г соли дали 0,1055 Ag
II. 0,2505 » » » 0,1290 »

Найдено: I	Найдено: II	Вычислено для $C_4H_7O_3Ag$:
51,81%	51,60%	51,13%

Неспособность кислоты кристаллизоваться, легкая растворимость серебряной, а в особенности цинковой соли указывают на несомненное различие ее с кислотой параоксиизобутириновой и ⟨α-⟩параоксибутириновой.

Основываясь на способе ее происхождения, кислоте этой можно дать с наибольшей вероятностью следующую формулу:



$$CH_3CH\,(OH)\,CH_2COOH.$$

Это строение указывает на возможность перехода ее посредством восстановления в нормальную бутириновую кислоту. Пока эта реакция не указана еще опытом, но в пользу принятого мною строения говорит формула хлоргидрина $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_3 \end{array}$, как указывает исследование

Бутлерова* над превращением его посредством водорода in statu nascenti в псевдопропильный алкоголь.

Что касается до названия новой кислоты, то, я считаю, всего приличнее по причинам, изложенным выше, обозначить ее как β-*пара-оксибутириновую*.

Получение хлоробутир⟨иновой⟩ кислоты

С теоретической стороны весьма интересно было знать, при каких условиях галоид может замещать в бутириновой кислоте различные водороды. Если в бромобутириновой кислоте, полученной прямым действием галоида, бром замещает ближайший к карбоксилу водород $CH_3CH_2CHBrCOOH$, то в каком случае заместится водород второго углерода или водород мефила? Так как известно, что присутствие иода изменяет иногда направление замещения хлором и притом в предельных углеводородах таким образом, что хлор преимущественно становится в мефиле, то мною предпринято было охлорение бутириновой кислоты в присутствии иода. О месте, занимаемом хлором, можно было бы судить только по превращении галоидокислоты в соответствующую оксикислоту, так как ни одна из трех теоретически возможных хлоробутириновых кислот не известна. Если бы замещение произошло в мефиле, то таким образом получилась бы третья, и притом последняя, возможная для бутириновой кислоты оксикислота, нормальная оксибутириновая $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$. К сожалению, мои исследования не могли быть приведены до настоящего времени к желаемому концу. Я изложу здесь только те результаты, которые удалось мне получить.

В реторту, соединенную с обратным холодильником, вливалась бутириновая кислота с прибавлением нескольких граммов иода. Кислота была приготовлена брожением и имела точку кипения 157—164°. При обыкновенной температуре хлор действует весьма медленно, но при нагревании тотчас начинается выделение соляной кислоты. Поэтому кислота нагревалась до кипения и хлор пропускался, при

* А. М. Бутлеров, Ann., 1868, *145*, 279[14].

150 г кислоты, около 15 часов. При перегонке сначала переходит неизмененная бутириновая кислота, затем точка кипения постоянно возвышается до 200°, и при этой температуре жидкость в реторте начинает разлагаться, и перегонка должна быть прекращена. После фракционированных перегонок полученного дистиллята и освобождения его от иода взбалтыванием со ртутью собрано было: 1) от 190 до 200°; 2) 200 — 205°; 3) 205—210°.

Вторая и в особенности последняя порция выделяют уже при обыкновенной температуре призматические кристаллы, количество которых увеличивается при охлаждении. В смеси снега с солью дистиллят от 205—210° совершенно застывает в массу игольчатых кристаллов, но определение хлора показало, что он содержит еще значительное количество бутириновой кислоты. Для получения хлорокислоты в чистом виде обе последние порции, смешанные вместе, разбавлялись водою и водный раствор выпаривался на водяной бане. При этом по временам должно прибавлять воды, не допуская ее до совершенного испарения. Таким образом, бо́льшая часть бутириновой кислоты улетучивается и остальная часть жидкости под колоколом воздушного насоса над серной кислотой дает белые призматические кристаллы. Для удаления некристаллизующейся жидкости кристаллы оставлялись на несколько дней под колоколом воздушного насоса, причем вместе с жидкостью улетучивается значительная часть и кристаллического вещества, и затем, отжатые между пропускной бумагой, перекристаллизовывались из горячей воды. Определение хлора в очищенном таким образом веществе дало результаты, отвечающие монохлоробутириновой кислоте.

0,1290 г кислоты дали 0,1505 г AgCl. 0,2950 г кислоты, очищенной только отжатием между бумагой и возгонкой, дали 0,4240 ⟨г⟩ CO_2.

Эти величины отвечают: C — 39,22%; Cl — 28,86%.
Теория для $C_4H_7ClO_2$ требует: C — 39,18%, Cl — 28,98%.
Определение водорода было потеряно.

В чистом виде кислота представляет белые призматические иглы, довольно трудно растворимые в холодной воде. Насыщенный горячею

водою раствор по охлаждении наполняется мелкими игольчатыми кристаллами. Она возгоняется около 80°, причем садится на холодных стенках сосуда в виде весьма тонких, белых, блестящих и упругих листочков, переливающих радужными цветами. Возгнанная кислота плавится при 98—99° и застывает при 93°. При выпаривании ее водного раствора кислота улетучивается с парами воды совершенно.

Количество получающейся этим способом хлоробутириновой кислоты весьма незначительно сравнительно с количеством бутириновой кислоты, взятой для реакции. Около трети последней остается неизмененной, бóльшая же часть подвергается высшему охлорению. При повторении опыта я по непонятной причине не получил совершенно кристаллического продукта из дистиллята от 200—210°, хотя охлорение происходило, повидимому, при прежних условиях. Это обстоятельство, а также и незначительное количество получающейся охлоренной кислоты, заставило меня отложить на время отыскание более удобного способа ее приготовления, и я обратился к охлорению хлористого бутирила.

Недавно Бейльштейн указал, что хлористый ацетил охлоряется весьма легко в присутствии иода. Мои опыты подтверждают это и в отношении хлористого бутирила, хотя здесь по причине большей сложности вещества реакция идет менее чисто.

Охлорение производилось способом, подобным предыдущему, с тою разницей, что после пяти-шестичасового пропускания хлора жидкость подвергалась отгонке. То, что переходило до 115°, снова охлорялось с прибавлением иода. Это повторялось до тех пор, пока отгон до 115° ⟨не⟩представлял уже незначительную часть взятого для реакции хлористого бутирила. Тогда все порции с высшей точкой кипения соединялись вместе и в них снова пропускался некоторое время хлор. При перегонке собрано отдельно то, что перешло до 150°. После многократной дробной перегонки и обесцвечивания ртутью выделена главная часть продукта, кипящего 127—135°. Отсюда получена порция с постоянной точкой кипения 129—132°. Хлористый охлоренный бутирил есть бесцветная жидкость с запахом, напоминающим трех-

хлористый фосфор. С водою при обыкновенной температуре он разлагается весьма медленно, но легко, когда жидкость нагрета почти до кипения. Момент разложения обозначается полным растворением маслянистого слоя. При охлаждении такого раствора выделяется хлоробутириновая кислота в виде жидкости тяжелее воды. С алкоголем разложение идет мгновенно, образуя хлоробутириновый эфир. Хлористый охлоренный бутирил кипит от 130 до 134° (с поправкою). Удельный вес его при 17,5°—1,257. Получение его в чистом виде представляет довольно неприятную задачу, по случаю трудности отделений от продуктов высшего охлорения.

α-Хлоробутириновая кислота получена нагреванием до кипения хлористого охлоренного бутирила с водою. Осевшее по охлаждении жидкости масло отделено от воды и очищено двукратным растворением в чистой воде. Кислота представляет бесцветную жидкость, не кристаллизующуюся ни при выпаривании в водяной бане, ни под колоколом воздушного насоса. После довольно продолжительного стояния над серной кислотой α-хлоробутириновая кислота была насыщена аммиаком до слабо кислой реакции и осаждена в три приема азотнокислым серебром. Первый незначительный осадок служил только для удаления соляной кислоты, на случай ее содержания в кислоте хлоробутириновой. Второй осадок употреблен для определения серебра:

0,3270 г соли дали 0,2010 AgCl.
Это отвечает 46,94% Ag. Вычислено для формулы $C_4H_7ClO_2$—Ag 47,06%.

По этим свойствам α-хлоробутириновой кислоты мы должны придти к заключению об изомерии ее с описанной выше кристаллической хлорокислотой. Хотя неспособность α-хлоробутириновой кислоты кристаллизоваться может быть объяснена незначительной примесью другого вещества, мешающего кристаллизации, но я почти не сомневаюсь в различии обеих кислот и скорее склонен думать, что α-хлорокислота образуется одновременно с кристаллической при действии хлора на бутириновую кислоту. Дальнейшие

исследования покажут, которое из этих предположений справедливес.

α-Хлоробутириновый эфильный эфир. При осторожном прибавлении охлоренного хлористого бутирила ко взятому в небольшом избытке против одной частицы абсолютному алкоголю тотчас начинается выделение паров соляной кислоты, и смешение должно производиться постоянно в холоде. Когда весь охлоренный хлористый бутирил прилит, смесь оставляют некоторое время в плотно закупоренной колбе и потом промытое водой масло высушивают на хлористом кальции. После многократной фракционированной перегонки получена часть с постоянной точкой кипения. Эфир представляет прозрачную жидкость тяжелее воды. Запах его приятный, фруктовый. Он кипит от 159—163° (с поправкою). Удельный вес при 17,5°—1,063. Он не растворим в воде, но легко смешивается с алкоголем. При взбалтывании с баритовой водой, содержащей избыток едкого барита, разлагается на алкоголь и баритовую соль, которая при кипячении переходит в α-параоксибутириновую кислоту.

Для получения из охлоренного бутирила соответствующей оксикислоты он был превращаем первоначально в эфир или свободную хлоробутириновую кислоту. В том и другом случае превращение в оксикислоту производилось кипячением с баритовой водой в колбе, соединенной с обратным холодильником, если взят был эфир. Баритовая вода прибавлялась постепенно, пока жидкость, после получасового кипячения, сохраняла сильную щелочную реакцию. По осаждении барита серной кислотой отфильтрованная жидкость взбалтывалась несколько раз с эфиром. Первоначальные эфирные вытяжки по удалении эфира дают водный раствор кислоты, который только через несколько дней в безвоздушном пространстве над SO_4H_2 начинает кристаллизоваться и содержит значительное количество не исследованной еще ближе летучей кислоты. Хотя последующие эфирные вытяжки и дают более чистую кристаллическую кислоту, но вследствие ее свойства расплываться на воздухе затруднительно без значительной потери получить совершенно чистый продукт путем отжатия. Поэтому водный раствор ее насыщен был углекислым цинком.

Из горячего сгущенного раствора цинковая соль кристаллизуется весьма характеристично, и достаточно перекристаллизовать ее еще один раз, чтобы получить совершенно чистою. Отсюда кислота может быть легко получена в чистом виде разложением цинковой соли сероводородом и выпариванием водного раствора сначала на водяной бане, потом под колоколом воздушного насоса.

Так как мною были замечены некоторые весьма существенные уклонения в свойствах моей кислоты сравнительно со свойствами оксибутириновой, полученной Friedel'ем и Machuca и другими химиками из бромобутириновой кислоты, то я вынужден был приготовить эту последнюю. Это было тем более необходимо, что названные химики ограничились весьма поверхностным описанием кислоты и только одной ее цинковой соли. Оказалось, что, вероятно, они не имели совершенно чистой кислоты.

Бромобутириновая кислота приготовлялась по способу Friedel'я, причем замечено, что при 130°,— температура, которую предписывается не превышать, чтобы получить более чистый продукт,— бром почти не действует на бутириновую кислоту. При 135° действие его медленно, и только при 145° реакция кончается в несколько часов. В противность данным Friedel'я я нашел, что бромобутириновая кислота не перегоняется без разложения. До 200° перегоняется главным образом неизмененная бутириновая кислота и с нею *механически только уносится* некоторое количество бромобутириновой кислоты; при температуре же кипения последней она разлагается с выделением HBr, как указал уже Schneider. Нечистая бромокислота была превращена в эфир. Часть его с точкой кипения 173—178° разложена кипячением с баритовой водой для превращения в оксикислоту. Сравнительное исследование обеих кислот как в свободном состоянии, так и в виде цинковых, известковых, свинцовых и серебряных солей привело меня к убеждению в тожестве оксибутириновой кислоты из охлоренного хлористого бутирила с таковой же из бромобутириновой кислоты. Таким образом, в присутствии иода в хлористом бутириле замещается тот же водород, который замещается бромом в бутириновой кислоте. К этому прибавлю еще, что тот же самый

водород замещается бромом в хлористом бутириле. Я убедился в этом, действуя бромом на хлористый бутирил в запаянных трубках. При этом получилась смесь бромистого бутирила с обромленным бромистым бутирилом. Последний отделен был повторительной перегонкой и превращен в эфильный эфир, из которого и приготовлена оксикислота.

α-Параоксибутириновая кислота в чистом виде представляет белое кристаллическое вещество, расплывающееся на влажном воздухе. Из водного раствора над SO_4H_2 кристаллизуется группами звездчатых, незаметных для простого глаза игольчатых кристаллов, из эфирного раствора—в мелких призматических кристаллах. Она возгоняется уже ниже 100°, причем садится на холодных стенках сосуда в виде жидкости, застывающей постепенно в кристаллическую массу. Очищенная отжатием, плавится при 43—44° и остается некоторое время в жидком виде даже при охлаждении. Кипит около 225°, разлагаясь. От этой температуры термометр постоянно возвышается до 260°, причем в перегонном снаряде остается слегка побуревшая густая жидкость, не растворимая в воде. Бесцветная жидкость, перешедшая в приемник, не кристаллизуется по охлаждении до 0° и только частию растворяется в воде. Кипячением ее с углекислым цинком получается снова оксибутириновый цинк.

Оксибутириновая известь $2(C_4H_7O_3)Ca^{15} + 6H_2O$ легко растворима в воде, в особенности в горячей. При свободном испарении раствора кристаллизуется в бородавчатых массах не явственно кристаллического сложения. При употреблении слабого спирта как растворяющего средства получаются бородавчатые агрегаты, состоящие из тонких шелковистых игл. Соль теряет кристаллическую воду при 100°.

0,8900 г высушенной на воздухе соли потеряли 0,2615 г, что отвечает 29,3%. По вычислению требуется 30,50.

Оксибутириновый цинк $2(C_4H_7O_3)Zn + 2H_2O$ из горячих водных растворов кристаллизуется в характеристических бородавчатых кристаллах, которые при разрывании под микроскопом оказываются состоящими из пучков тонких четырехсторонних призм. Такие же пучки группируются иногда крестообразно. При медленной кристал-

лизации из насыщенных растворов выделяются мелкие игольчатые кристаллы. Кристаллическая соль медленно растворяется в воде. При обыкновенной температуре соль для растворения требует около 42 частей воды. Высушенная при 130° соль не содержит более кристаллизационной воды.

0,8865 г соли потеряли 0,1040 г воды, что отвечает 11,78%; вычислено 11,72%. Второе и третье определения кристаллизационной воды дали 11,81 и 12,08%. 0,6955 г сухой соли дали 0,2108 ZnO, что отвечает 24,31%Zn; требуется 23,98%.

Оксибутириновый свинец легко растворяется в воде и трудно кристаллизуется в мелких бородавках. Кристаллы под микроскопом напоминают цинковую соль.

Оксибутириновое серебро. Эта соль довольно легко растворима в воде, из которой при свободной кристаллизации получается в друзах, состоящих из четырехсторонних плоских призм. Полученное в виде мелких кристаллов и высушенное в эксикаторе не изменяется от действия света.

0,392 г соли дали 0,2660 AgCl, ⟨что⟩ отвечает		51,12% Ag.
0,6410 » » » 0,4340 AgCl, » »		50,95% Ag.
Оксибутириновое серебро содержит		51,18% Ag.

ГЛАВА II

Переходя к рассмотрению вопроса о влиянии элементарных паев и химического строения на направление химических реакций, я считаю нужным выяснить сначала те философско-химические основания, на которых строятся развиваемые здесь идеи; затем привести некоторые факты, подтверждающие справедливость их, и, наконец, согласно с известными по настоящее время данными, сделать некоторые общие выводы.

Что касается до первого, т. е. до основных принципов, то, строго говоря, начала их не новы. Они непосредственно вытекают из тех простых законов, которые создались со времен первого начала химии, когда было найдено, что элементы могут соединяться между собою

в нескольких пропорциях, и даже раньше.—Если один и тот же элемент соединяется с различными другими элементами, то мы получаем различные, иногда более или менее близкие между собою по химическому характеру, вещества; в особенности в тех случаях, когда сложные тела представляют соединение одного элемента с другим в различных пропорциях. Разбирая такой случай, когда элемент А соединяется с В и С, образуя АВ и АС—тела, различные между собою, или АВ и AB_2, тоже различные, естественно должны были прийти к заключению, что различие здесь обусловливается тем, что в первом случае тело А соединяется с различными телами, а во втором — с различными количествами одного и того же тела, или, выражая это в виде общего закона, должно сказать: *свойства сложного тела зависят от качества и количества входящих в его состав элементарных паев.* Закон этот является столь очевидным, что если он до сих пор редко высказывался, то, вероятно, главным образом по его очевидности. Если можно различным образом, как увидим далее, толковать вытекающие из него следствия, то отрицать его ни в каком случае нельзя, если только мы не желаем удаляться от естественного объяснения фактов в область фантазии. Несмотря, однако, на очевидность этого закона и по той причине, что он только подразумевался химиками, непосредственные следствия,вытекающие из него, до последнего времени весьма мало обращали на себя внимания и рассматривались обыкновенно как частные случаи, не заслуживающие большого внимания. Между тем значение этих следствий таково, что он должен занять первое место в ряду немногих химических законов вообще. Я сказал первое место, потому что законы определенных отношений и кратных пропорций, единственные, которыми обладает настоящая химия, наряду с ним не могут выдержать такой же критики. Закон этот останется непоколебимым даже в том случае, если мы примем, что химические соединения могут происходить и в неопределенных пропорциях [16].

Так как многоатомные элементы представляют случаи наиболее разнообразных соединений, то здесь мы встречаем и наиболее возможности наблюдать, каким образом соединение двух или более элементарных тел в нескольких пропорциях влияет на химический

характер сложного тела. Рассматривая соединения какого-нибудь элемента с другим в различных пропорциях, мы всегда находим более или менее различия в их свойствах. Так, например, несмотря на всю близость свойств $PhCl_3$ и $PhCl_5$, мы замечаем, однако, в известных случаях значительную разницу в характере этих соединений. За известными пределами возвышения температуры последнее из них содержится, например, как смесь PCl_3 с Cl_2. Точно то же замечается и в некоторых реакциях, когда два пая хлора пятихлористого фосфора действуют как бы в свободном состоянии, между тем как группа PCl_3 остается неприкосновенной. Подобный же случай мы встречаем с трех- и пятихлористой сурьмой. Еще резче, в сравнении с предыдущим, это различие свойств проявляется в соединениях, состоящих из трех различных элементов. Сопоставляя свойства оксихлористого фосфора с пятихлористым, мы находим между ними разницу уже другого рода. Несмотря на то, что оба соединения составлены по одному типу Ph^{V}, суть оба производные пятиатомного фосфора, первое отличается несравненно бо́льшим постоянством во всех тех случаях, где второе распадается, и три пая хлора являются в оксихлористом фосфоре связанными сильнее, чем в пятихлористом. Здесь, очевидно, различия нужно искать не в постоянстве пятиатомных соединений фосфора вообще или в различии первых трех единиц сродства фосфора от двух прочих, а в том, что на место двух паев хлора в PCl_5 вошел один пай кислорода, т. е. особенность оксихлористого фосфора, по отношению к пятихлористому, обусловливается присутствием в нем кислорода.— Едва ли нужно приводить еще примеры. Влияние индивидуального характера элементов на характер сложного тела так очевидно, что не требует дальнейшего пояснения. Не будь этого влияния, мы не могли бы найти никакой разницы, например, между кислотами азотной и метафосфорной. Но, однако, сравнивая какой-либо элемент в отдельном состоянии и в его различных соединениях, мы находим, что свойства его бывают до такой степени разнородны, что иногда он становится, так сказать, решительно неузнаваем. Достаточно указать в этом отношении на хлор свободный, который мы привыкли видеть с таким запасом энергического сродства,

вследствие которого он является способным вступать в непосредственные соединения почти со всеми элементами, и на хлор в охлоренном бензоле. В последнем соединении все резкие характеристические черты этого элемента совершенно стушевываются, и охлоренный бензол содержится в большинстве своих реакций совершенно подобно бензолу, не содержащему хлора. Свойства последнего в этом случае совершенно нейтрализуются свойствами углерода и водорода и их взаимной группировкой. Чтобы объяснить себе это странное с первого взгляда явление, нужно обратиться к тому же общему закону, который выражает зависимость свойств от состава. Подобные различия в свойствах соединенных элементов вытекают из него как непосредственные следствия.

Если характер каждого сложного тела обусловливается характером и количеством его составных частей, то в свою очередь, как мы видели в примере пятихлоренного и оксихлористого фосфора, *характер каждого из составляющих сложное тело элементарных паев обусловливается свойствами того элемента, с которым он вошел в соединение, и наоборот*. Другими словами: если какой-нибудь элемент соединяется с другими, то тот характер, который он проявляет в своих соединениях, зависит не только от индивидуальных свойств, присущих ему в отдельном состоянии, но также и от свойства тех элементов, с которыми он соединен. В свою очередь и эти последние элементы подчиняются влиянию свойств первого, и это-то взаимное влияние выражается в общем характере, свойственном сложному телу[17]. Поясним это примерами. Возьмем соединения хлора с углеродом и кремнием, где хлор находится в равных количествах: CCl_4 и $SiCl_4$. В обоих соединениях характер хлора совершенно различен. Между тем как четыреххлористый углерод представляет соединение весьма постоянное, трудно вступающее в двойные разложения, хлористый кремний, напротив, выменивает свой хлор весьма легко на другие одноатомные группы. Очевидно, что здесь различный характер хлора обусловливается влиянием на него тех элементов, с которыми он соединен. В самом деле, зная сильное стремление кремния к соединению с кислородом, мы могли бы вперед предсказать способность его вымени-

вать свой хлор на кислородное сродство, что и находим на самом деле. Здесь нельзя приписать большее постоянство хлористого углерода более сильному сродству хлора к углероду, как это обыкновенно говорят. Мы знаем, напротив, что, при условиях происхождения хлористого кремния хлор выказывает более сродства к кремнию, чем к углероду. Но так как, с другой стороны, углерод при возвышенной температуре обладает бо́льшим сродством к кислороду, чем кремний, то можно ожидать, что при этих условиях хлористый углерод будет выменивать хлор на кислород; и действительно, Schützenberger* получил $COCl_2$, нагревая CCl_4 с ZnO до 200°. Фосген образуется также в следующей реакции при возвышенной температуре $2CCl_4 + CO = COCl_2 + C_2Cl_6$.

Итак, из этих двух примеров мы видим, что различие, выказываемое одним и тем же элементом в его соединениях с различными элементами, обусловливается влиянием на него этих последних. Само собою разумеется, что другие элементы, как водород, одаренные менее энергичным сродством, чем хлор, еще более выказывают подчиненности в своих свойствах, смотря по тому, в виде какого соединения они находятся. Сера и кислород дают ряд соединений, аналогичных как по составу, так и по свойствам, но мы знаем, что сера, в большинстве случаев по отношению к металлам обладает большим химическим сродством, потому-то водород сероводорода под влиянием серы обладает по отношению к металлическим соединениям более резкими химическими свойствами, чем водород воды. Но если хлор и водород выказывают различные свойства, смотря по тому, будут ли они соединены с углеродом или кремнием, с кислородом или серой, то в свою очередь характер и этих последних элементов находится под влиянием хлора и водорода. Хотя и для названных элементов это вполне справедливо, но чтобы показать в более резких чертах, обратимся сначала к соединениям элементов группы азота. Со всеми этими элементами, за исключением висмута, водород образует соединения по формуле AH_3, и аналогия, существующая между элементами этой

* P. Schützenberger, Z. f. Ch., 1868, [2], *4*, 383.

группы вообще, подтверждается в частности и на их водородистых соединениях. Свойства водорода в них разнятся в зависимости от характера элемента, с которым он соединен. В свою очередь и водород, смотря по натуре каждого из них, влияет на изменение их свойств различным образом, представляя, однако, ту общую черту, что соединяется с ними не более как в количестве трех атомов. Так, азот, фосфор, сурьма и мышьяк, соединившись с 3Н, несмотря на свою пятиатомность, не в состоянии присоединить еще 2Н. Переходя от этого общего признака к частным, мы находим, что, смотря по индивидуальным свойствам пятиатомного элемента, водородистое его соединение может более или менее легко соединиться далее с одним Н, но не иначе, как соединяясь в то же время с одним атомом галоида или с одноатомной группой электроотрицательного характера. другие же водородные соединения совершенно не способны принимать в свой состав какие-либо элементы и представляются как бы вполне насыщенными. Но в то же время известно, что некоторые из этих последних элементов могут образовать с кислородом целый ряд соединений, начиная с самых низших непредельных до таких, где все пять единиц сродства связаны с кислородом. Здесь очевидно, что водород и кислород влияют известным образом на азот и его аналогов, и притом, что для нас особенно важно, влияние это различно. Водородистые соединения, исключая NH_3, трудно или вовсе не способны соединяться далее, напротив кислородные легко доходят до предела. Если бы подобно водородным и другие непредельные соединения этих элементов, как то: кислородные, хлористые и пр., отличались неспособностью соединяться далее с тем же элементом, то можно бы сказать: эта неспособность обусловливается не влиянием на них водорода, хлора и пр., а зависит от их собственной натуры. На деле, однако, видим противное, и потому-то мы можем говорить не только о влиянии элементов вообще, но и рассматривать, как для каждого из них оно проявляется в частности.

Посмотрим теперь, как иногда выражается влияние элемента, соединенного с другим, высшей атомности, на способность последнего соединяться с третьими элементами.

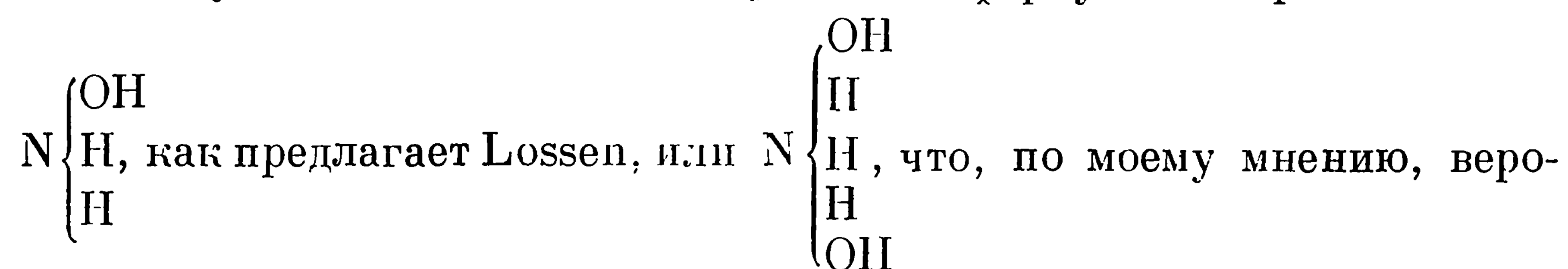
Мы видели, что 3H, соединившись с N, лишают его способности соединяться еще с 2H. Подобное же влияние оказывает и кислород. Между тем как свободный азот при действии электрических искр соединяется прямо с 3H, азот, соединенный с кислородом в виде окиси азота NO, не соединяется с водородом. В этом случае азот получает, напротив, большее сродство к электроотрицательным элементам несмотря на то, что вообще сродство его к ним весьма слабое. Окись азота, как показал Гей-Люссак*, соединяется прямо с хлором в NOCl и $NOCl_3$. Впоследствии** Ландольт подтвердил своими опытами эту способность NO также по отношению к брому. Пропуская ее в бром, он получил NOBr, $NOBr_2$ и $NOBr_3$. Известна также характеристическая способность окиси азота соединяться прямо с кислородом в NO_2.

Фосфор и электроотрицательные элементы выказывают весьма сильное взаимное сродство, но как скоро фосфор вступает в предельное соединение с водородом PH_3, то не только теряет в значительной степени свое прежнее сродство к кислороду и галоидам, но даже не соединяется, подобно своему аналогу, аммиаку, с HCl, а только с более слабыми галоидоводородными кислотами HBr и HJ. Замечательно в отношении фосфора то влияние, которое оказывают на его сродство к кислороду количества соединенных с ним паев водорода. Так, известно, что два пая его в PH_2[18] не только не лишают фосфор способности к соединению с кислородом, а, напротив, увеличивают ее. Здесь, собственно, нельзя сказать, что химическое влияние водорода обусловливает самовоспламеняемость PH_2. Оно только недостаточно для того, чтобы нейтрализовать стремление фосфора к соединению с кислородом, усиленное в этом случае лучшими условиями соприкосновения частиц обоих элементов[19]. Вполне аналогичные примеры встречаются также и у других элементов азотной группы. Вообще до сих пор еще ни одного из непредельных соединений азота, фосфора или их аналогов с

* Jahresb., *1847* u. *48*, 388.

** Ib., *1860*, 102.

кислородом и галоидом не удалось соединить с водородом. Точно так же почти не известны случаи, где бы в предельных соединениях часть электроотрицательных паев замещалась электроположительным водородом, между тем как возможно замещение одного электроотрицательного элемента другим. Так, два пая хлора в пятихлористом фосфоре могут легко замещаться кислородом; замещается также часть хлора кислородом в пятихлористой сурьме (Альгоротов порошок). При действии H_2S на $SbCl_5$ образуется $SbCl_3S$ *. Можно полагать, что если бы путем непрямого соединения и получились вещества, содержащие водород и электроотрицательные элементы, например PCl_3H_2, то они отличались бы значительным непостоянством, частию вследствие сильной противуположности характера одноатомных элементов, частию же вследствие преобладающей в фосфоре наклонности к соединению с электроотрицательными элементами, которая в PCl_3H_2 не могла бы быть ослаблена двумя водородами в присутствии трех паев хлора. Мы имеем в гидроксиламине только один пример, близко подходящий к разбираемым случаям замещения. Будет ли формула гидроксиламина



$N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$, как предлагает Lossen, или $N\begin{cases}OH\\H\\H\\H\\OH\end{cases}$, что, по моему мнению, вероятнее, или, наконец, $N\begin{cases}O\\H\\H\\H\end{cases}$, во всяком случае мы имеем здесь продукт, происшедший из NO_2OH замещением кислорода водородом. Вещество это в свободном состоянии легко разлагается на аммиак и азот, хотя в нем по количеству паев преобладающим элементом является водород. Достойно внимания здесь также то влияние, ко-

---

* S. Cloëz, Centr., *1851*, 191.

торое оказывает кислород на свойства этого соединения как основания. Будучи в этом отношении вполне аналогично NH_3, оно, однако, не образует солей с угольной кислотой. Такой же пример непостоянства представляют и некоторые фосфорные соединения, хотя они и не получаются путем прямого восстановления. Фосфорноватистую и фосфористую кислоты можно рассматривать как тела, происшедшие из гипотетического PH_5 постепенным замещением водорода кислородом.

Согласно с этим, формулы их будут POH_2OH, $POH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$, $PO\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$.

Первые два соединения представляют пример неустойчивой частицы и потому легко распадаются на более прочные соединения, а вследствие преобладающего в них влияния на фосфор кислорода легко переходят в высшие продукты окисления, теряя водород, связанный непосредственно с фосфором.

В подтверждение вышесказанному можно привести еще несуществование следующих сернистых соединений: SH_2O_2, SH_2Cl_4 и пр. Они не получаются ни из SH_2, ни из SO_2 и SCl_4. При восстановлении $SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ обыкновенно образуется только SH_2.

Подобный же пример влияния соединенных элементов находим и для углерода. Известно, что углерод ни при каких условиях не вступает в соединение с галоидами, между тем как скоро пай углерода соединится с кислородом, образуя CO, то он получает способность соединяться с хлором и бромом, но не соединяется с слабейшим галоидом — иодом, подобно тому как не соединяется с водородом. Способность эту, очевидно, сообщает углероду соединенный с ним кислород; иначе трудно себе объяснить такое изменение в сродстве обоих элементов друг к другу. Можно бы возразить, что свободный углерод представляет вполне насыщенную частицу $C\equiv C$ и не соединяется с хлором потому, что сродство углеродных паев друг к другу сильнее, чем к хлору. Но известно, что углерод при температуре сильной элек-

трической искры соединяется с водородом, хотя сродство его к водороду вообще слабее, чем к хлору. Но допустим, что действительно эта причина обусловливает отсутствие способности к прямому соединению углерода с хлором, во всяком случае, однако, должно принять, что под влиянием кислорода углеродные паи утратили свое первоначальное взаимное сродство, ибо окись углерода не имеет никакого стремления к образованию полимера CO=CO, а, напротив, получили большее сродство к хлору и брому.

Из приведенных примеров для различных частных случаев мы видим, что вышепоставленный закон справедлив для всех химических соединений, будут ли они образованы только из двух элементарных атомов или из трех и более. Впоследствии мы увидим, что и группы атомов, соединенных предварительно между собою (радикалы), замещающие элементы, оказывают влияние, подобно простым телам. Естественно, что вследствие разнообразия индивидуального характера, свойственного различным элементам, это взаимное влияние должно быть чрезвычайно разнообразно. Оно разнообразится до той степени, до которой возможны различные сочетания между элементами, и не всегда может быть наблюдаемо с одинаковой ясностью. Обрисовываясь вполне для тех из них, которые обладают резко выраженными химическими свойствами, оно становится мало заметным для элементов с свойствами более индифферентными, легко подчиняющимися в своем характере влиянию первых. С другой стороны, близкое сходство свойств некоторых элементов, например галоидов, не дает иногда, повидимому, никаких указаний на различие во влиянии при замене одного из них другим. Но во всех этих случаях, проследив целый ряд соединений таких элементов в их образованиях и разложениях, мы непременно найдем указания на искомое различие. Приведенные примеры взаимного влияния элементарных атомов наводят нас также на заключение, что как скоро какой-либо элемент соединяется с другим, то он получает способность соединяться преимущественно с тем же элементом или близким к нему по химическому характеру, если только он в этом случае способен вообще к дальнейшему соединению.

Обыкновенно, желая объяснить различный характер одного и того же элемента при различных условиях его соединения, прибегают к силе химического сродства, говоря, например: азот потому образует предельное соединение с кислородом, что взаимное сродство этих двух элементов сильнее, чем сродство азота к водороду. Но едва ли такое объяснение вполне справедливо. Мне кажется, оно не только что не вытекает логически из представления о силе сродства и из фактов, но скорее противоречит тому и другому. Обыкновенно предполагают там бóльшую силу сродства, где элементы не только легко вступают между собою в соединение, но и образующиеся соединения отличаются особенной прочностию. Сравнивая в этом отношении соединения азота с водородом с его соединениями с кислородом, мы находим, что водородные соединения гораздо более постоянны; что же касается легкости вступать в непосредственное соединение, то азот является по отношению к обоим элементам одинаково индифферентным. В тех случаях, когда азот, выделяемый из какого-либо своего соединения, ставится в весьма благоприятные условия для образования кислородных соединений, мы редко наблюдаем происхождение их; напротив того, как скоро кислород заменяется водородом, то всегда происходит образование аммиакальных производных. Словом, сродство азота к водороду по всем признакам даже можно считать сильнее, чем к кислороду. Таким образом, неспособность NH_3 соединяться с H_2 должно приписать единственно влиянию соединенного с азотом водорода.

Подобные объяснения с помощию силы химического сродства встречаются весьма часто. Можно сказать, что они были единственными, употреблявшимися до последнего времени в химии в случаях, подобных сейчас разобранному и указанному выше для CCl_4, несмотря на то, что объяснения эти явно противоречили фактам и понятию о силе сродства. Во многих случаях, где прибегали к силе химического сродства, разъяснение вопроса нужно искать в том взаимном влиянии элементов, которое выражается в способности их соединений вступать при известных условиях в различные реакции, и то, что было высказано сейчас по поводу аммиака, может быть применено и в других

подобных случаях. Конечно, и влияние элементов есть не что иное, как один из видов проявления силы химического сродства, но различия между прежними объяснениями и теми, которые должны быть приняты, достаточно ясно видны из всего вышеизложенного. Несомненно, что когда между элементами проявляется химическое действие, то причиной его всегда должно быть химическое сродство, но это вовсе не то сродство, которое мы можем наблюдать при взаимнодействии свободных элементов. Проследить те многоразличные изменения, которым подвергается под различными влияниями химическое сродство каждого элемента, и вывести определенные законы для этих изменений — вот та задача, которую, вместе с изучением строения, должна преследовать химия в настоящее время.

Рассмотрим теперь некоторые из вышеприведенных примеров с другой стороны. Мы видели, что как скоро пай углерода вступает в соединение с одним паем кислорода, то остальные две единицы углеродного сродства получают способность вступать в прямое соединение с 2Cl. Сравнивая $COCl_2$ с CCl_4, мы находим, что хлор в фосгене несравненно легче вступает в двойные разложения, чем хлор хлористого углерода. Подобное различие, очевидно, зависит от той же причины, отчего две свободные единицы сродства окиси углерода легко вступают во взаимнодействие со сродством хлора, т. е. обусловливающей причиной здесь является пай кислорода. Припоминая теперь то, что было сказано об изменении сродства соединенных элементов, мы заключаем, что хлор изменился в своих свойствах потому, что изменилась та часть углеродного сродства, которую он насыщает. Таким образом, кислород здесь оказывает влияние не только на углерод, с которым он соединен непосредственно, но и на хлор, связанный с ним в одну химическую частицу только посредством многоатомного пая углерода. Прежде чем я поясню мою мысль дальнейшими примерами, постараюсь показать, что высказанное сейчас положение о влиянии друг на друга паев, соединенных посредственно, есть прямое следствие, вытекающее из последовательного развития общего закона. Мы видели, что вообще элементарные паи, вступая в соединения, влияют на свойства один другого. Возьмем теперь случаи соединения

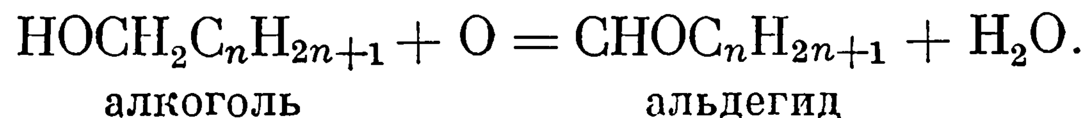
одного элемента A^{IV} с несколькими другими меньшей атомности B'', C'' и разберем, как должно выражаться влияние этих последних. Когда элемент A^{IV} соединяется с B'', то под влиянием последнего он весь приобретает известный химический характер, который должен, следовательно, выражаться не только в реакциях двух его единиц сродства, связанных с B'', но и в характере его свободного сродства. Присоединяя к последним еще новый двуатомный элемент C'', мы получим систему $C'' = A^{IV} = B''$. Как скоро A^{IV} приобрел известный характер под влиянием B'', то он должен оставаться с ним не только до соединения с C'', но и сохранять его до известной степени после этого соединения. Соединяясь с C'', он в свой черед сообщает ему известные свойства. Но так как A здесь входит в соединение не с своими первоначальными свойствами, а с измененными под влиянием B'', то, таким образом, характер элемента C'' должен находиться под известным влиянием B'', с которым он не соединен непосредственно. Точно так же элемент C'' в свою очередь оказывает долю влияния на A^{IV}, а следовательно, чрез его посредство и на B''. Таким образом, мы приходим к заключению, что *характер элементов в соединениях обусловливается не только элементами, связанными с ними непосредственно, но также и теми, которые удерживаются с ними в одной химической системе только посредством какого-либо многоатомного элемента.*

Химия углеродистых соединений, исследованных вообще более всесторонне, представляет и наиболее примеров, где мы можем наблюдать как вообще изменения, происходящие в характере элементарных паев под влиянием соединенных с ними элементов, так и взаимное влияние элементов, связанных только посредственно. Но прежде чем я перейду к органическим соединениям, приведу еще несколько примеров из таких, которые по содержанию органических радикалов хотя и описываются обыкновенно в органической химии, но где характер вещества зависит главным образом от минеральной группы. Мы имеем для многоатомной серы следующие соединения: $SOCl_2$, SO_2Cl_2, но не существует $SOHCl$, SO_2HCl. Это, повидимому, загадочное отсутствие подобного рода соединений с

точки зрения взаимного влияния паев становится совершенно понятным. Зная сильное стремление серы к соединению с кислородом и в то же время ту сравнительно слабую долю влияния, которую вносит водород, входя в соединения вместе с кислородом и галоидом, мы можем a priori сказать, что такие соединения должны быть весьма непостоянны, подобно тому как это мы видели у некоторых соединений фосфора и других элементов. Но как скоро место водорода в них займет углеводородный радикал, например C_2H_5, то характер всех элементарных паев резко изменяется. Здесь изменение это произошло вследствие того, что одна единица сродства серы вступила во взаимнодействие с единицей сродства углеродного $SO_2{}^{C_2H_5}_{Cl}$. Углеродное сродство, влияя на характер серы, в то же время оказывает влияние и на паи, связанные с ним посредственно, например на хлор. Сера не имеет уже теперь прежнего сродства к кислороду и потому выменивает хлор из $SO_2{}^{C_2H_5}_{Cl}$ на кислородное сродство несравненно труднее, чем из SO_2Cl_2. Один из интересных примеров представляют также сами сульфокислоты. В них мы можем наблюдать, как число остатков серной кислоты влияет на углеводородный радикал, приближая в то же время все соединение по свойствам к серной кислоте. Здесь, конечно, важную роль играет также и количество углеродных паев углеводородного радикала. Особенно заметно влияние сульфоксила (SO_2OH) в соединениях с одним паем углерода. Вообще влияние это выражается постоянством сульфокислот, которое возрастает по мере увеличения числа радикала сульфоксила. Постоянство углеродной группы в трисульфометиновой кислоте $CH\begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases}$ так велико, что она не изменяется даже при нагревании до 160° со смесью хромовой кислоты и азотной. Притом соли этой кислоты весьма близки по свойствам к солям серной кислоты. Довольно трудно растворимая баритовая соль кристаллизуется без изменения из горячего раствора в

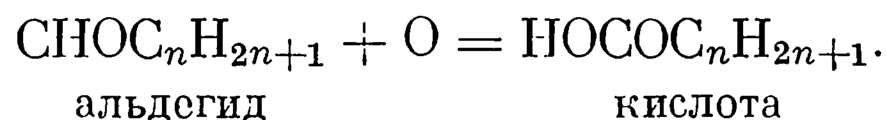
крепкой соляной кислоте *. Но перейдем к органическим соединениям.

Хлороокись углерода весьма легко выменивает, как замечено выше, хлор на кислородное сродство, но для того чтобы заменить хлор в фосгеновом эфире $CO{Cl \atop OC_2H_5}$, требуется уже более энергическая реакция. Такое изменение в характере хлора нельзя приписать эквиваленту кислорода, заместившему пай хлора, ибо мы знаем, что с водой фосген дает прямо угольную кислоту, следовательно, влияние на хлор оказывает эфил. В данном случае мы видим влияние углерода на хлор несмотря на то, что они связаны между собою весьма отдаленным образом. — Очень ясно влияние выражается также в переходе алкоголей в альдегиды и кислоты. Общая формула алкоголей нормальных и изоалкоголей: $HOCH_2C_nH_{2n+1}$ ($n = 0,1,2,3\ldots$). Первая фаза окисления — образование альдегида — выразится так:



$$\underset{\text{алкоголь}}{HOCH_2C_nH_{2n+1}} + O = \underset{\text{альдегид}}{CHOC_nH_{2n+1}} + H_2O.$$

При дальнейшем окислении —

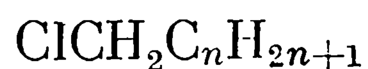


$$\underset{\text{альдегид}}{CHOC_nH_{2n+1}} + O = \underset{\text{кислота}}{HOCOC_nH_{2n+1}}.$$

В первом случае окисляющему действию подвергается пай водорода, соединенный с кислородом в водяном остатке, и один пай водорода, соединенного с углеродом, непосредственно связанным с кислородом[20]; во втором — остальной пай водорода уже частию окисленного углерода замещается единицею кислородного сродства, т. е. в обоих случаях окисляется водород, уже находящийся непосредственно или посредственно под ближайшим влиянием кислорода. Трудная окисляемость предельных углеводородов сравнительно

* M. Theilkuhl, Ann., 1868, *147*, 134.

с алкоголями говорит также в пользу этого влияния. Что касается до характера водорода водяного остатка, то известно, как резко изменяется он в своих свойствах при переходе алкоголя в кислоту, т. е. как скоро водород ближайшего к нему по связи элементарных паев углерода замещается кислородом. Вследствие той же причины хлорангидриды кислот выменивают легче свой хлор на кислородное сродство, чем хлорангидриды алкоголей. Один взгляд на формулы уже достаточно ясно указывает настоящую причину различия свойств хлора в обоих соединениях:





В приведенных примерах мы рассматривали в органических соединениях только один пай углерода и то влияние, которое сообщается его единицам сродства (эквивалентам) другими элементарными атомами, стоящими с ним в прямой или посредственной связи. Но в более сложных органических соединениях мы имеем обыкновенно несколько углеродных паев, соединенных более или менее тесно между собою; то естественно является вопрос: влияют ли элементарные паи, соединенные с одним атомом углерода, на другие атомы его, связанные непосредственно с первым? Говоря вообще, мы должны дать утвердительный ответ, потому что нет причины предполагать, чтобы по отношению к углероду влияние ограничивалось только одним паем углерода и не передавалось связанным с ним другим. Случаи такого передаточного влияния мы видели[21], например, в алкоголях и кислотах, где водород водяного остатка находится в сильной зависимости от так называемого радикального кислорода[22]. В частицах, содержащих более одного углеродного пая, конечно, вопрос усложняется, и усложнение будет тем значительнее, чем более паев углерода содержит частица. Можно полагать, что вообще влияние какого-либо элемента на другие ослабляется по мере удаления их друг от друга в общей цепи химического действия, удерживающей все элементы в частице. Для пояснения этого возьмем один из простейших примеров: хлористый пропил. В нормальном хлористом

пропиле расположение паев таково: $\overset{1}{ClCH_2}$—$\overset{2}{CH_2}$—$\overset{3}{CH_3}$. Мы предполагаем, что здесь хлор наибольшее влияние оказывает на эквиваленты первого углерода, с которым он соединен, затем второй пай углерода подчиняется ему уже слабее и, наконец, третий находится от него относительно в самой слабейшей зависимости. Замещая в последнем члене водород мефилом или эфилом, т. е. переходя к бутилу и амилу, мы удлиняем еще более цепь, а следовательно, удаляем еще более последние паи углерода от непосредственной связи с хлором и в то же время от влияния его. Но, кроме приведенного случая соединения углеродных паев между собою, мы знаем, что существуют другие, где один пай его связан с двумя или тремя другими углеродами. Как в первых, так и в последних, очевидно, нужно, брать во внимание также взаимное влияние углеродных паев и соединенных с ними других элементов. Таким образом, к качественному и количественному влиянию присоединяется еще влияние различия группировки, и задача проследить влияние всех элементарных паев и привести его, так сказать, к общему знаменателю, при сложности частиц во многих органических соединениях, становится весьма трудною. Ниже я разберу этот вопрос для органических соединений несколько подробнее, теперь же скажу только, что в настоящее время мы имеем уже несколько фактов, которые ставят вопрос о влиянии элементарных паев и способа их связи на ближайшие паи углерода вне всякого сомнения.

ГЛАВА II

Посмотрим теперь, каким образом относились к занимающему нас вопросу различные химические теории и насколько они способствовали его разъяснению и движению вперед.

Если мы обратимся к прошлому нашей науки и будем искать ответа на вопрос, каким образом различные химические теории смотрели на влияние, оказываемое элементарными составными частями на химические свойства соединений, то не найдем прямого ответа, так как вопрос этот прямо не затрагивался ни одною из них. Его

можно вывести только путем заключения, разбирая господствовавшие взгляды на причины химического сродства вообще. До какой степени он мало обращал на себя внимание химиков, видно, например, из того, что Копп в своей «Истории химии» — сочинении, отличающемся между прочим тем, что в нем разобраны все различные теоретические вопросы, занимавшие химиков, — в главе «О влиянии состава на свойства» упоминает только о физических свойствах.

Из всех химических теорий едва ли которая-нибудь пользовалась таким распространением и долговременностью, как теория электрохимическая. По этой теории, как известно, наибольшим взаимным сродством одарены элементы, наиболее удаленные друг от друга по своим химическим свойствам, и соединения, образуемые ими, должны отличаться также и наибольшим постоянством. По смыслу ее, при образовании соединения нейтрализовалась более или менее только сила химического сродства элементарных атомов, между тем как все прочие химические свойства их оставались неизменными. Известно, что теория эта принимала, что элементы, равно как и сложные радикалы, пребывают внутри соединений со всеми теми свойствами, которые принадлежали им в свободном состоянии, и потому при замещении одного элемента другим могли взаимно замещаться только атомы, сходные по своему химическому характеру. Вот в двух словах все, что мы находим в электрохимической теории касательно свойств элементарных паев в соединениях. Каким образом она объясняла тот факт, что свойства сложных тел часто совершенно не похожи на свойства взятых в отдельности составных частей, мы не имеем никаких положительных указаний. Можно думать, что это явление рассматривалось как не подчиняющееся философскому анализу. Но, собственно говоря, теория предсуществования (préexistence) радикалов и элементов в соединениях со всеми их свойствами (als solches) не стоит ни в какой причинной связи с электрохимизмом. Она получила свое начало еще раньше и принята была Берцелиусом вследствие того факта, что элементы и некоторые радикалы, введенные в соединения, могут быть снова выделены со всеми своими перво-

начальными свойствами. А между тем, усвоение этого взгляда сделалось источником слабости для самого электрохимизма и было одним из главных пунктов нападения для противников. Если бы Берцелиус принял, что характер элементов изменяется под влиянием других составных частей соединений и притом различно под различными влияниями, то электрохимическая гипотеза могла бы быть отстаиваема и после того, как появились классические исследования Дюма над хлорозамещенными продуктами уксусной кислоты. Известно, какое решительное влияние имели эти наблюдения на авторитет всей электрохимической теории.

Отвергнув электрическое напряжение как причину, производящую химические соединения, унитарная теория взамен того сама не дала никакого объяснения этого явления; относительно же свойства элементов в соединениях она высказалась совершенно противуположно с предшествовавшей теорией, допуская, что элементы могут совершенно изменяться, входя в соединения. Впрочем, следует заметить, что взгляд этот не был подробно формулирован и ⟨был⟩ высказан по поводу частных случаев, где изменение свойств элементов имеет совершенно определенный характер, хотя нельзя не догадываться, что общее значение вопроса об изменении свойств элементов сознавалось, но недостаточно ясно. На это указывают следующие слова Гергардта, которые мы выписываем из его «Введения»*, стр. 9: «Одно и то же тело может совершенно изменить свою деятельность, смотря по отношениям, в которых оно соединяется, и по природе тел, с которыми оно соединяется». Далее, на стр. 52, он говорит: «Роль металла и неметалла не зависит единственно от природы элемента, но также от его количества, равно и от природы и количества тех элементов, с которыми он соединен». Хотя и первые приведенные нами слова Гергардта относятся к тому же частному случаю, как и последние, но, повторяю, в них нельзя не видеть сознания необходимости существования общего закона. Собственно говоря, весьма

* Перевод Алексеева и Аверкиева[23].

естественно видеть, что первоначальные, следующие одна за другой, химические теории не обратили на него должного внимания. Первая из них появилась у колыбели науки, в настоящем ее направлении, и имела в своем распоряжении весьма малый запас фактов, вследствие чего, стараясь объяснить причину явлений химизма, впала в односторонность. Вторая владела уже более значительным материалом, но материал этот был все-таки недостаточен, чтобы придти к каким-либо положительным выводам, и потому Гергардт ограничился только постановкой вопроса, предоставляя разрешение его будущему. Я мог бы, таким образом, не боясь упрека, совершенно пройти молчанием то, как смотрели на него дуалисты и унитаристы, и если я не сделал этого, то единственно с целью показать, что значение его более или менее ясно проглядывает почти с тех пор, когда установлен был первый химический закон, закон определенных отношений. — Последователи унитарной теории, далеко уступавшие вначале по глубине взгляда основателям ее, развивали эту теорию только с ее внешней, формальной стороны, и потому вопрос о взаимном влиянии элементов был совершенно забыт. Он мог возникнуть только тогда, когда химики снова пришли к сознанию необходимости изучения взаимной связи элементарных паев в сложных телах. Только при полном знакомстве с химическим строением мы можем разбирать и взаимное влияние элементов. В новейшей литературе он впервые был затронут Бутлеровым. В его «Введении» мы находим, в виде приложения, особую главу под названием «Очерк химического значения ⟨элементарных⟩ паев в частицах углеродистых соединений». Как в этой главе, так и во многих других местах названного сочинения встречаем довольно ясно высказанную мысль, что все элементарные атомы, находящиеся в составе частицы, оказывают взаимное влияние, чем и обусловливается как свойство каждого из них в отдельности, так и весь характер частицы. В подтверждение своей мысли Бутлеров не только приводит некоторые случаи, где влияние выражается особенно заметным образом, например в галоидангидридах алкоголей[24] и кислот, в водороде водного остатка алкоголей и кислот и пр., но, основываясь на глубоком изучении химиче-

ского строения органических соединений, делает первую попытку представить в общих чертах характер главных элементов, входящих в состав органических соединений. Характеристика эта отличается тем же остроумием и глубоким пониманием химических явлений, как и вообще весь труд нашего почтенного ученого, но так как главная идея, проведенная через все сочинение, есть принцип химического строения и тесно связанная с ним изомерия, то эти обобщения стоят у него на втором плане. Говоря, что изучение этих обобщений «составляет, кажется, одну из важных задач химии, представляющуюся ей в недалеком будущем»[25], он как бы считает более подробную разработку этого вопроса еще несвоевременною. Под влиянием Бутлеров часто понимает свойства элементов, потому-то он говорит более о влиянии атомности элемента на способ усложнения частиц. Нельзя не согласиться, что в настоящее время еще невозможно установить строгих законов для взаимного влияния элементов, в особенности если мы захотим выводить их, приняв во внимание только большее или меньшее число характеристических реакций, свойственных различным группам органических соединений, как это делает Бутлеров. Чтобы ближе подойти к разрешению вопроса, необходимо проследить частное влияние каждого элемента, когда он входит в состав частицы, и подметить те реакции, часто ускользающие от нашего внимания вследствие старых предвзятых мнений, к которым тело получает особенную способность потому, что заключает в себе известный элемент, связанный в составе частицы известным, определенным способом. Только таким внимательным разбором частностей мы можем дойти до обобщений и потом до общих законов. С этой именно стороны коснулся разбираемого нами вопроса Кекуле во второй части своей ⟨книги⟩ «Lehrbuch», вышедшей почти одновременно с последним выпуском книги Бутлерова[26]. Я не могу не остановиться на мнении Кекуле несколько долее, во-первых, потому, что оно уже обратило на себя внимание некоторых химиков, как и все выходящее в настоящее время из-под пера этого ученого, пользующегося полным авторитетом в науке, во-вторых же, потому, что он затронул вопрос именно с той стороны, с которой он будет разбираться мною. Не вдаваясь в разбор частных

фактов, Кекуле прежде всего установляет гипотезу, которая должна, по его мнению, объяснить, каким образом химическое сродство проявляется качественно между элементами, и думает, что она может объяснить известные в настоящее время факты. Выписываем его собственные слова: «Если в бензоле шесть однородных атомов водорода будут постепенно замещаться бромом, то первый атом брома становится на которое-нибудь одно из шести однородных мест. Происходящие таким образом продукты могут быть только одного рода и можно, следовательно, сказать: бром стоит на месте 1. Но так как притягательная сила атомов внутри частицы действует только на известном расстоянии, то с первого раза становится очевидно, что определенное место внутри частицы тогда будет легко замещаться бромом, когда атомы, лежащие вокруг в определенной сфере, оказывают преобладающее притяжение к брому. В частице, содержащей уже бром, все другие атомы, находящиеся в сфере притяжения этого брома, насыщены в отношении их притяжения к брому или, по крайней мере, притяжение это становится у них слабее. Второй пай брома, вступающий в монобромопроизводное, будет, следовательно, по возможности избегать соседства уже содержащегося там брома. Он будет искать по возможности отдаленного места, ибо сумма действующих еще там притяжений возможно бóльшая. Таким образом, происшедший из бромобензола прямым замещением бибромобензол будет содержать бром на местах 1 и 4. Если на этот бибромобензол снова действует бром, то третий вступающий пай брома займет которое-нибудь из однородных теперь мест 2, 3, 5, 6. Но происходящие продукты могут быть только одного рода. Они содержат два атома брома, стоящие по соседству, третий же стоит по отношению к одному из них на отдаленнейшем месте. Трибромобензол может, следовательно, обозначиться 1, 2, 4. Эти же рассуждения показывают, что следующий атом брома, вступающий в трибромобензол, необходимо должен занять место 5 и, следовательно, происходящий из бензола тетрабромобензол будет 1, 2, 4, 5 и т. д. Для бромобензолов, происходящих из фенола или его продуктов замещения, мы получим следующее. Означим место, занимаемое водяным остатком OH

в феноле, единицей 1, то происходящий из него монобромобензол содержит бром также на месте 1. При образовании монобромофенола атом брома будет стараться занять место, по возможности отдаленное от водяного остатка; он вступает, следовательно, на 4, и происходящий из монобромофенола бибромобензол будет, таким образом, 1, 4. Если теперь на монобромофенол, содержащий OH, водяной остаток, на 1, бром на 4, снова действует бром, то вступающий атом брома будет более избегать соседства брома, чем менее кислого гидроксила, и должен, следовательно, вступить на место 2 или 6, а происходящий из этого бибромофенола трибромобензол будет 1, 2, 4. При приготовлении из бибромофенола трибромофенола новый пай брома будет избегать обоих прежних паев брома и вступит на 6, могущий же из этого трибромофенола происходить тетрабромобензол должен быть, следовательно, 1, 2, 4, 6 и т. д.»*

Из приведенных слов Кекуле видно, что гипотеза, предлагаемая им, есть не что иное, как видоизменение электрохимической гипотезы. Как в силу этой последней принималось, что однородные или близкие по свойствам атомы не могут или трудно вступают в соединения, потому что полюсы их, будучи одарены однородным электричеством, взаимно отталкиваются, так и в гипотезе Кекуле однородные атомы не одарены взаимным притяжением, а, напротив, стремятся по возможности избежать близкого соседства. Разница между обеими теориями только в том, что дуалисты силу притяжения между атомами приписывали разноименным электричествам, Кекуле же принимает такое же действие этой силы, не объясняя, однако, вследствие каких причин она так действует. Потому-то как электрохимическая теория не могла устоять, как скоро явились противоречащие ей факты, так и теория Кекуле не может быть принята, потому что́ создана, очевидно, без всякого внимания к фактам и к тому, что́ в настоящее время может быть из них выведено. В моей статье об ацетоновой кислоте** я указал на некоторые случаи, противоречащие гипотезе Кекуле;

* A. K e k u l é, Lehrb., II, S. 553. Делая это извлечение, я предполагаю строение, принимаемое Кекуле для бензола, известным.

** В. В. М а р к о в н и к о в, Ann., 1868, *146*, 339 [27].

впоследствии мы встретимся со многими подобными, и потому я не буду здесь входить в ее подробную фактическую оценку, а ограничусь только двумя замечаниями, имея в виду тех химиков, которые придают еще ей некоторое значение.

Каким образом, принимая эту гипотезу, можно объяснить существование частиц хлора, брома и вообще всех элементов, частицы которых содержат два элементарных атома? Обыкновенно принимают, что атомы эти связаны между собою собственным сродством; если же принять, в силу теории Кекуле, что каждый из двух атомов находится в отдельном состоянии, то что же может их удерживать тогда в составе частицы и почему вес частицы не выражает в то же время веса атома? Не будет ли после этого наше представление о частице представлением, не имеющим никакого смысла?

Сам Кекуле противоречит своей гипотезе, когда он принимает серу двуатомною и вследствие того дает серной кислоте формулу $S\begin{matrix}OOH\\OOH\end{matrix}$, где каждая пара кислородов связана между собой по единице сродства от каждого пая.

Я должен еще упомянуть о статье Baeyer'a[28], появившейся почти одновременно с моей, где он высказался в пользу того взгляда, что мы имеем некоторые данные для того, чтобы разбирать влияние атомов, соединенных с одним паем углерода в органических веществах; к этому он приводит несколько примеров, но полагает, что наши рассуждения должны ограничиться только первым паем углерода, за неимением данных для остальных. Вот все, что до сих пор высказано было по вопросу о влиянии элементарных паев внутри их соединений.

ГЛАВА IV

В настоящей главе я намерен разобрать некоторые экспериментальные данные относительно влияния элементов в углеродистых соединениях, чтобы с помощию их вывести некоторые общие заключения.

Начну прежде всего с элементов одноатомных. Из их соединений преимущественно изучены производные галоидов. Галоиды, вступая в простейшие углеродные тела — углеводороды, представляют в то же время простейшие случаи для изучения, не осложняемые влиянием других паев, одаренных более или менее энергическим сродством, индифферентный же характер водорода тем резче позволяет проявляться влиянию галоида. При замещении одного водорода в болотном газе хлором мы получаем в CH_3Cl систему, состоящую из трех различных элементов. Из них углерод служит связью всем остальным и вместе с хлором дает главный характер всей частице. Если мы будем сравнивать CH_3Cl с CH_4, чтобы видеть, какое изменение произошло в характере водорода вслед за вступлением в частицу пая хлора, другими словами, как изменился характер сродства остальных трех единиц углеродного сродства, то в настоящем случае речь может идти, очевидно, только о большей или меньшей легкости, с которою остальной водород замещается другими элементами. Но для нас в настоящем случае важна другая сторона реакций.— Гораздо интереснее в отношении замещения высший гомолог болотного газа — водородистый эфил CH_3CH_3. Замещая в нем пай водорода хлором, получаем CH_3CH_2Cl — хлористый эфил. По вопросу о взаимном влиянии паев чрезвычайно важно знать, какое влияние оказывает хлор на остальные две единицы сродства непосредственно связанного с ним углерода и занятого в этом соединении водородом и какой водород будет замещаться хлором при дальнейшем его действии на хлористый эфил. По электрохимической теории и по смыслу гипотезы Кекуле должно было бы ожидать замещения водорода наиболее отдаленного, наименее подвержен<ног>о влиянию уже находящегося хлора, т. е. водорода мефила, и тогда получился бы хлористый эфилен $\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}$; между тем исследования Бейльштейна показали, что охлоренный хлористый эфил тожествен с хлористым этилиденом Вюрца и формула его, стало быть, будет $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}$. При образовании двуохлоренного хлористого эфила мог бы образоваться $\begin{matrix}CH_2Cl\\CHCl_2\end{matrix}$, но,

несмотря на то, что превращения этого соединения весьма мало изучены, нельзя, однако, сомневаться, что формула его $\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix}$. В пользу ее говорит превращение его с едким кали в уксусную кислоту:



$$\begin{matrix}CH_3\\CCl_3\end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix} + 3KCl + H_2O.$$

Реакция эта, вполне аналогичная с превращением хлороформа в муравьиную кислоту и трихлоробензоила $C_6H_5CCl_3$ в бензойную, может считаться в настоящее время для триохлоренного углеводорода несомненным признаком непосредственной связи всех трех паев хлора с одним углеродом, и двуохлоренный хлористый эфил должен считаться тожественным с трихлороацетилом, полученным Гюбнером действием PCl_5 на хлористый ацетил CH_3COCl. Таким образом, в обоих последних случаях хлор замещает водород, связанный с тем же углеродом, с которым соединен хлор хлористого эфила, т. е. водород, находящийся под ближайшим влиянием заключающегося в частице хлористого эфила хлора.

К сожалению, высшие гомологи водородистого эфила чрезвычайно мало исследованы в отношении замещающего действия на них хлора, а те исследования, которые существуют, недостаточны для того, чтобы сделать из них выводы, частию по неполноте данных, частию же по противоречиям их. Ближайший член — водородистый пропил сделался хорошо известен только в последние годы, водородистый же бутил почти вовсе не известен. Что же касается до пятого члена — водородистого амила, то он хотя открыт давно Франкландом, но до сих пор продукты его замещения галоидами тоже дурно исследованы. Для этих трех последних углеводородов, равно как и для многих высших их гомогологов, получены были только первые продукты замещения хлором, а если и известны, например для псевдопропила и дипсевдопропила, производные, содержащие два Cl, то полное незнание их превращений не позволяет делать заключение о месте, занимаемом хлором. То же можно сказать и о водородистом амиле и гексиле, хотя первый из них неоднократно под-

вергался исследованию с этой стороны, но из всего известного относительно его продуктов охлорения мы для нашей цели не можем воспользоваться ничем. Водородистый же гексил представляет, кроме того, затруднения по неизвестности его строения. Точно так же ничего не дают нам исследования Кагура и Пелуза над хлоросубститутами углеводородов из американской нефти. Нужно заметить, что по отношению к предельным углеводородам, содержащим более двух атомов углерода, задача усложняется по мере накопления углерода в частице, который, как увидим ниже, оказывает немаловажное влияние на характер сродства водорода не только своим присутствием вообще, но и способом распределения своего сродства в изомерных соединениях.

Для бромистого пропилена известен продукт замещения при действии на него брома *. Соединение это, по наблюдению Wurtz'а, тожественно с обромленным бромистым пропиленом, происходящим присоединением Br_2 к обромленному пропилену. Вероятная формула последнего $\begin{matrix} CH_2' \\ CBr' \\ CH_3 \end{matrix}$, следовательно, обромленный бромистый пропилен будет $\begin{matrix} CH_2Br \\ CBr_2 \\ CH_3 \end{matrix}$. С другой стороны, бромистый пропилен, несомненно, имеет строение $\begin{matrix} CH_2Br \\ CHBr \\ CH_3 \end{matrix}$, следовательно, бром замещает в нем один из водородов, находящихся под ближайшим влиянием брома.

Между ароматическими углеводородами мы имеем некоторые, дающие весьма важные для нашей цели результаты. Бейльштейн показал, что первоначальным продуктом действий хлора на кипящий толуол является хлористый бензил $C_6H_5CH_2Cl$. Действуя на это вещество далее хлором, при тех же условиях получаем постепенное замещение всех паев водорода в мефиле: $C_6H_5CHCl_2$,

* A. Wurtz, Ann., 1857, *104*, 245.

$C_6H_5CCl_3$. Напротив, при охлаждении хлор замещает постепенно водород бензольного остатка и получаются: $C_6H_4ClCH_3$, $C_6H_3Cl_2CH_3$, $C_6H_2Cl_3CH_3$ и т. д. При последней реакции водород мефила остается неприкосновенным. В образовании хлористого бензила, а также дихлоробензила и трихлоробензоила мы находим случай, совершенно аналогичный образованию охлоренного хлористого эфила. И здесь, как и там, хлор замещает постепенно водород, принадлежащий одному углеродному паю. К сожалению, за неизвестностию строения бензола нельзя сказать, где становится хлор в бензольном остатке при образовании ди- и трихлоротолуола, но для нас важно уже то обстоятельство, что он стоит в C_6H_5; следовательно, паи хлора стремятся поместиться ближе друг к другу, между тем как по теории Кекуле при охлорении $C_6H_4ClCH_3$ должен был бы образоваться $C_6H_4ClCH_2Cl$.

Из всех приведенных фактов мы можем, таким образом, вывести следующее заключение. *Если хлор замещает часть водорода, принадлежащего одному углеродному паю в составе углеводорода, то остальные эквиваленты*[29] *того же углерода, связанные водородным сродством, получают особенное стремление вступить во взаимнодействие с хлором.*

Здесь мы должны обратить внимание на те физические условия, при которых происходит замещение. Это обстоятельство имеет, по-видимому, чрезвычайно важное влияние на конечный результат реакции. Из приведенных исследований Бейльштейна мы видим, что хлор замещает различные паи водорода, действуя на холодный или кипящий толуол. Влияние условий простирается так далеко, что если на хлористый бензил, получающийся при возвышенной температуре, мы будем действовать хлором при охлаждении, то он замещает водород в C_6H_5, и получается $C_6H_4ClCH_2Cl$. Переменяя по произволу условия, мы можем получать продукты с различным содержанием хлора то в одной, то в другой половине толуола. Если не охлаждать толуола при действии на него хлора, то достаточно возвышения температуры, происходящего вследствие реакции, чтобы произошли смешанные продукты охлорения, содержащие хлор частию в одном ме-

филе, частию в одном фениле или одновременно в обоих радикалах. И действительно, Лимприхт, действуя хлором на толуол, получил смесь таких продуктов. Замечательно то обстоятельство, указанное тоже Бейльштейном, что хлор в присутствии иода, даже при температуре кипения толуола, замещает водород только в остатке бензола. Это можно объяснить тем, что хлор, не действуя на толуол, образует первоначально хлористый иод, который уже и вступает с углеводородом в двойное разложение. Это подтверждается также известным фактом, что хлор в присутствии иода действует охлоряющим образом гораздо легче свободного хлора. Причина тому заключается собственно в непостоянстве хлористого иода — соединения, весьма легко вступающего в двойные разложения.

Итак, мы видим, что различные физические и химические[30] условия могут давать различные направления реакции. Условия эти могут быть, конечно, чрезвычайно разнообразны, но нельзя сказать, что каждое изменение условия должно непременно выражаться изменениями реакции; напротив, мы знаем, что во многих случаях эти изменения остаются без всякого влияния. В настоящее время трудно вывести для этого какие бы то ни было общие правила, а между тем влияние условий в некоторых случаях несомненно, то я считаю нужным оговориться относительно вышесказанного правила в том смысле, что оно имеет значение только для *одинаковых или близких условий реакции*.

Перейдем теперь к таким производным углеводородов, где часть водорода замещена кислородом. Первыми производными этого рода будут алкоголи, представляющие предельные углеводороды, в которых единица сродства одного из углеродных паев связана с одной только единицей сродства кислорода, другой эквивалент которого нейтрализован водородом. Хотя для алкоголей неизвестны хлоросубституты, полученные непосредственным замещением, посмотрим, однако, в чем заключается действие хлора на алкоголи.

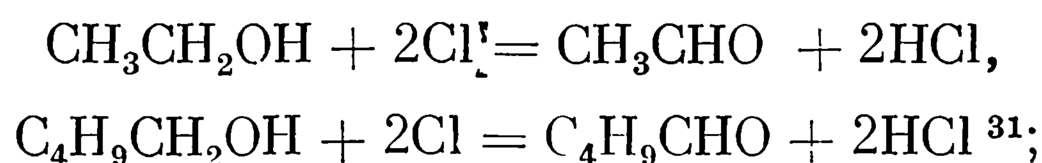
Как скоро пай водорода в предельном углеводороде заместится гидроксилом НО, то в силу общего закона о влиянии паев действие хлора как на всю частицу, так и на углеводородный радикал алкоголя

будет иметь место при других условиях, сравнительно с действием его на предельный углеводород, что символически хорошо выражается прежними формулами этих углеводородов, например:



CH_3CH_2H, водородист⟨ый⟩ эфил $\qquad$ $CH_3CH_2.OH$ эфильн⟨ый⟩ алкоголь

В частице алкоголя под непосредственным влиянием кислорода находится водород водяного остатка; затем под ближайшим посредственным влиянием — два водорода углерода, непосредственно связанного с кислородом. Если кислород в алкоголях оказывает влияние *подобное* тому, которое мы нашли для хлора в охлоренных углеводородах, то по предыдущему закону действие хлора должно направляться прежде всего на водород, находящийся под ближайшим влиянием кислорода. Опыты действительно говорят в пользу такого вывода. Для первичных нормальных и изоалкоголей известно только действие хлора на эфильный алкоголь и изоамильный алкоголь (алкоголь амильный из сивушного масла). В обоих случаях образуются продукты охлорения альдегидов. Эфильный алкоголь при охлорении дает хлорал, амильный же — двуохлоренный валерал. Ход реакций в обоих случаях можно рассматривать таким образом: первоначально хлор действует на два водорода, находящихся под ближайшим влиянием кислорода, и образуются альдегиды:



$$CH_3CH_2OH + 2Cl = CH_3CHO + 2HCl,$$

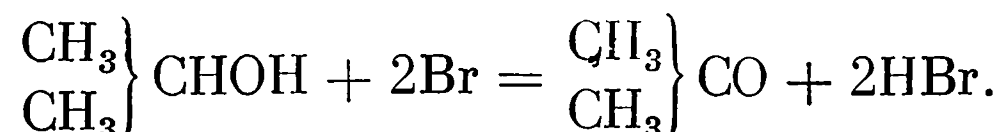
$$C_4H_9CH_2OH + 2Cl = C_4H_9CHO + 2HCl\ [31];$$

альдегиды же в момент образования подвергаются дальнейшему охлорению. Для псевдопропильного алкоголя известна совершенно аналогичная реакция. По согласным наблюдениям Linnemann'a * и Friedel'я **, бром, действуя на псевдопропильный алкоголь, дает начало продуктам обромления ацетона, который, вероятно, происхо-

* E. Linnemann, Ann., 1865, *136*, 37.

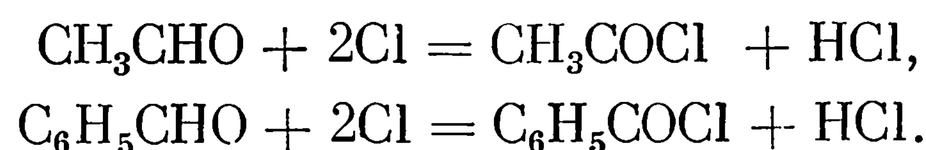
** C. Friedel, Bull. Soc. chim., 1865, [2], *3*, 250; Ann., 1865, *135*, 203.

дит первоначально отнятием 2Н:



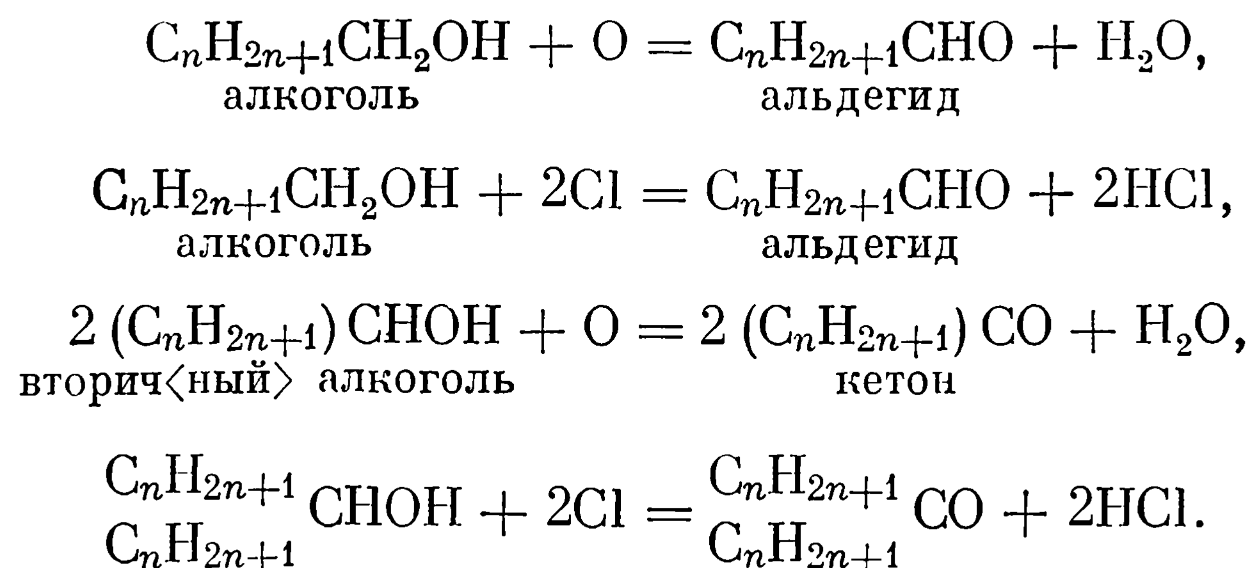
$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHOH + 2Br = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + 2HBr.$$

В альдегидах, представляющих углеводород, где два пая из трех водородов, принадлежащих одному углероду, замещены кислородом, мы наблюдаем тот же ход замещения. Так, Либих и Вюрц, первый — для бензойного, второй — для уксусного альдегидов, показали, что при действии на них хлора образуются хлориды соответственных кислот, т. е. замещается последний водород того углерода, который связан с кислородом:



$$CH_3CHO + 2Cl = CH_3COCl + HCl,$$
$$C_6H_5CHO + 2Cl = C_6H_5COCl + HCl.$$

С предыдущими не согласны наблюдения Kündig'a, по которому валерал не дает хлористого валерила, но охлоренные валералы. Тем не менее, однако, мы с достаточным основанием можем сказать, что кислород, замещая часть водорода в углеводородах, влияет на ближайшие водороды, *подобно* хлору в охлоренных углеводородах. Положение это окажется весьма естественным, если сравним формулы продуктов охлорения алкоголей и альдегидов с формулами продуктов их окисления, которые покажут, что действие обоих элементов одинаково. Первая фаза окисления алкоголей состоит в отнятии двух водородов:



$$\underset{\text{алкоголь}}{C_nH_{2n+1}CH_2OH} + O = \underset{\text{альдегид}}{C_nH_{2n+1}CHO} + H_2O,$$

$$\underset{\text{алкоголь}}{C_nH_{2n+1}CH_2OH} + 2Cl = \underset{\text{альдегид}}{C_nH_{2n+1}CHO} + 2HCl,$$

$$\underset{\text{вторич⟨ный⟩ алкоголь}}{2\,(C_nH_{2n+1})\,CHOH} + O = \underset{\text{кетон}}{2\,(C_nH_{2n+1})\,CO} + H_2O,$$

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}CHOH + 2Cl = \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}CO + 2HCl.$$

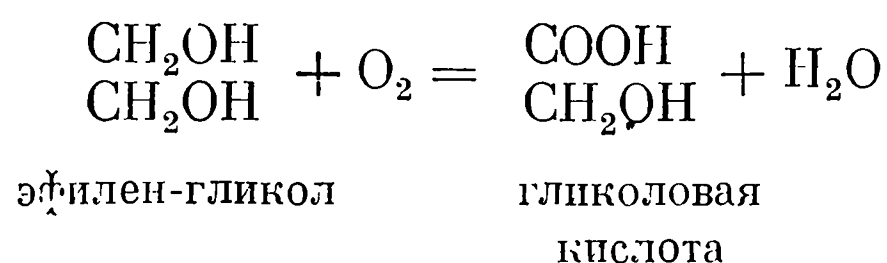
Аналогия между обеими реакциями полная. Аналогия эта сохраняется и при дальнейшем действии хлора и кислорода. С хлором получаются хлорангидриды кислот, в которых хлор играет роль водяного остатка кислот, происходящих окислением альдегидов. Достойно внимания то обстоятельство, что, как мы видели, хлоросубституты альдегидов образуются главным образом при действии хлора на алкоголи, с альдегидами же хлор дает хлорангидриды кислот. Это можно не иначе объяснить, как тем, что в первом случае альдегиды встречаются с хлором в момент образования, во втором же хлор действует на готовую уже частицу альдегида. Впрочем, относительно хлорала следует заметить, что прямое образование его из алкоголя еще подлежит сомнению. Первоначально получается так называемый хлорал-гидрат, из которого перегонкой с крепкой серной кислотой получается хлорал. Гидрат же хлорала с окисью серебра содержится так, как бы содержался двуохлоренный хлористый ацетил, т. е. дает двухлороуксусную кислоту. Разумеется, трудно предполагать, чтобы в гидрате хлорала содержался готовый двуохлоренный хлористый ацетил, но реакция эта подает повод думать, что хлорал есть уже продукт молекулярного превращения первоначального вещества неизвестного строения, входящего в состав гидрата хлорала, который должен быть назван иначе [32].

Вообще нужно заметить, что действие галоидов на алкоголи весьма сложно. Образуется обыкновенно одновременно несколько галоидосодержащих продуктов, и это обстоятельство постоянно служило затруднением при исследованиях. Но замечательно, что между всеми продуктами охлорения или обромления алкоголей никогда не было найдено охлоренных или обромленных алкоголей, а главным образом галоидосубституты их первоначальных продуктов окисления, т. е. альдегидов и кетонов. Эта неспособность алкоголей к образованию продуктов замещения при прямом действии галоида тоже служит, между прочим, доказательством в пользу того, что всегда первоначально действию галоида подвергается водород, стоящий под ближайшим влиянием кислорода.

Говоря о влиянии кислородного эквивалента на ближайшие к не-

му паи водорода, мы разобрали только тот случай, где кислород входит в виде группы OH и притом один раз. Посмотрим, как действует он, когда служит связующим элементом для двух углеводородных радикалов, словом в эфирах. С тех пор как установилась типическая формула эфиров $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O$, неизвестно, на каком основании принимают, что при образовании двухлоренных эфиров паи хлора становятся по одному в различных радикалах, например $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$, и соответственно такому симметрическому расположению хлора соединение это называют моноохлоренным эфильным эфиром. Согласно вышевыведенному закону, должно предполагать, что во всех тех случаях, где при охлорении эфиров образуются двуохлоренные продукты, оба пая хлора становятся в одном радикале и притом на место водородов, более близких к кислороду. К сожалению, наблюдений здесь так мало, что мы должны ограничиться одним только примером, подтверждающим этот взгляд. Я хочу именно сказать о работе Lieben'а над двуохлоренным эфильным эфиром, доказывающей, что оба пая хлора замещают водород углеродного атома, непосредственно связанного с кислородом $\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Продукты охлорения других эфиров так мало еще изучены, что из них нельзя вывести заключения ни pro, ни contra.

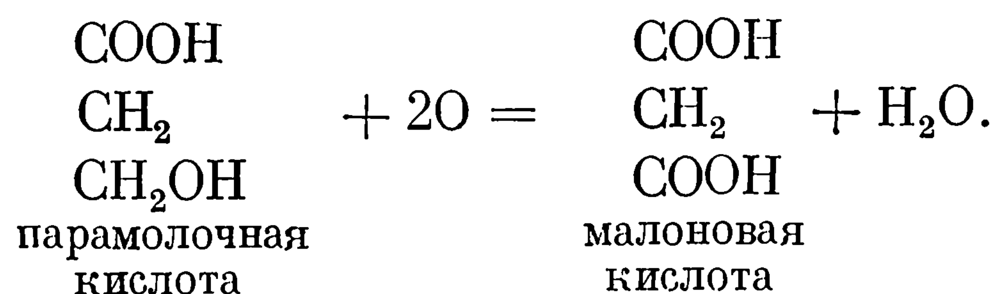
Что касается до влияния кислорода на образование продуктов замещения кислородом, то здесь, кроме указанных выше процессов образования альдегидов, кетонов и одноосновных кислот, имеется еще много других данных, подтверждающих вполне тот закон, что *замещению подвергаются всегда водородные паи, находящиеся под ближайшим влиянием кислорода*. Сюда принадлежат продукты окисления нормальных гликолей, например:



$$\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}COOH\\CH_2OH\end{matrix} + H_2O$$

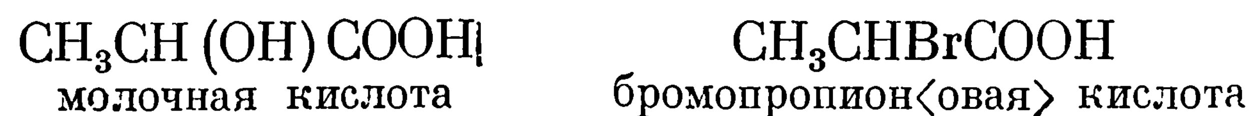
эфилен-гликол — гликоловая кислота

Окисление нормальных оксикислот:



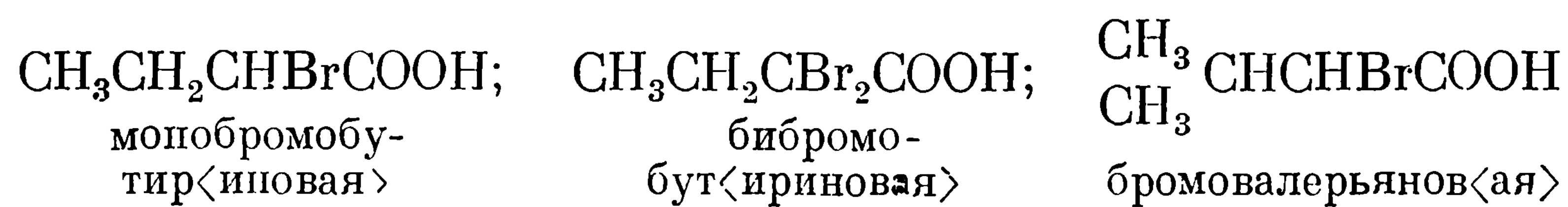
Окисление парагликолов в оксикислоты: пропиленового в молочную, бутиленового в параоксиизобутириновую и пр. Влияние кислорода так сильно, что при окислении кислородосодержащих органических веществ стремление окисленного углерода к дальнейшему окислению часто превозмогает сродство углеродных паев между собою и вследствие того происходит распадение частицы, между тем как водород неокисленных углеродов остается неприкосновенным. Примеры такого явления мы наблюдаем при окислении кетонов, жирных кислот, параоксиизокислот и т. п.

До сих пор мы рассматривали такие случаи, когда влияние галоида или кислорода простирается только на водород углеродного пая, стоящего в непосредственной связи с галоидом или кислородом. Посмотрим теперь, какое действие оказывают эти элементы на сродство углерода, не находящегося в непосредственной связи с ними. Подчиняются ли эти случаи тем же законам, которые мы вывели для сродства одного пая углерода, или, как думает Байер, они не подлежат еще нашей оценке? Уже давно известен факт, что бромопропионовая кислота, получаемая обромлением пропионовой, превращается в обыкновенную молочную кислоту. С тех пор как вследствие многочисленных исследований над конституцией молочных кислот формула строения обыкновенной молочной кислоты может считаться положительно определенной, мы можем, следовательно, определить также и место, занимаемое бромом при обромлении пропионовой кислоты:



Новейшие исследования Wichelhaus'а над хлоропропионовой кислотой вполне подтверждают формулу бромокислоты. Выше мы видели, что формула монобромоизобутириновой кислоты должна быть $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}CBrCOOH$. Таким образом, мы видим здесь, что *водород углеродного пая, связанного с окисленным углеродом, получает, преимущественно пред прочими водородами, способность замещаться галоидом*[33].

Основываясь на вышеприведенных фактах, можно, кажется, с большой вероятностью предположить, что при охлорении или обромлении кислот предельных всегда замещается водород углерода, непосредственно соединенного с карбоксилом (COOH), и, следовательно, формулы кислот бромобутириновых и бромовалерьяновой будут:



Что касается до галоидобутириновых кислот, то, как я указал выше, на место, занимаемое галоидом, не имеет влияния то обстоятельство, будет ли галоид прямо действовать на кислоту или в присутствии иода на ее галоидангидрид. Как бромобутириновая кислота, полученная обромлением, так и хлоробутириновая, полученная действием хлора на хлористый бутирил в присутствии иода, дают одну и ту же параоксибутириновую кислоту. Последний случай интересен также как указание, что на место, занимаемое галоидом, не имеет также влияния, будет ли происходить замещение под влиянием карбоксила или карбохлорида (COCl). Совершенно иначе, повидимому, идет замещение при различных условиях с ароматическими кислотами. Известно, что галоид занимает два различные места в C_6H_5, смотря по тому, будет ли подвергаться охлорению толуол $C_6H_5CH_3$ или толуол, в котором мефил предварительно превращен в карбоксил, т. е. охлоряется — бензойная кислота. В первом случае место хлора соответствует гидроксилу в параоксибензойной кислоте, а во втором — оксибен-

зойной. Основываясь, кажется, на этом, Бейльштейн полагает*, что если водород мефила в толуоле заместится даже до последнего пая хлора, то присутствие его не оказывает никакого влияния на место, занимаемое хлором в C_6H_5. Действительно, при охлорении $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CHCl_2$, $C_6H_5CCl_3$ он получил хлоросубституты, дающие парахлоробензойную кислоту. Даже бензойный альдегид содержится подобным же образом. Но во всех этих случаях охлорение происходило в присутствии иода, и отсюда нетрудно придти к предположению, что здесь именно потому хлор в мефиле не оказывал влияния, что в реакции участвовал иод, который, мы знаем, играет важную роль при охлорении ароматических соединений. Впрочем, не трудно также допустить, что хлор хлористого бензила $C_6H_5CH_2Cl$ не будет достаточно силен, чтобы изменить место, занимаемое хлором при охлорении толуола, так как группа C_6H_5 сама по себе обладает особенными резкими химическими свойствами. Но во всяком случае, строго говоря, положение Бейльштейна не может быть признано, прежде чем не будет доказано, что и в *отсутствие иода* хлор занимает то же место, например в $C_6H_5CCl_3$, как и в присутствии его. — Какое влияние оказывает иод, видно, между прочим, из того, что, например, бром, действуя на кипящий толуол аналогично хлору, дает главным образом бромистый бензил, но при этом образуется всегда некоторое количество и обромленного толуола; в присутствии же иода — только обромленный толуол**. В ароматических соединениях, кроме галоидов, весьма часто водород замещается группой NO_2. Проследив превращения нитропродуктов, мы находим, что во многих случаях группа нитро занимает то же место, как и галоиды. Так, например, при нитровании толуола и бензойной кислоты получаются нитросубституты, отвечающие параоксибензойной и оксибензойной кислотам и пр. Но иногда помещение этой группы в C_6H_5, повидимому, не подчиняется закону галоидов. Зависит ли это, как кажется, в некоторых случаях от условий, при которых

* Ф. Бейльштейн, А. Кульберг, Ann., 1868, *147*, 353.
** Ф. Бейльштейн, Ann., 1867, *143*, 369.

происходит нитрование, или в этом выражается особенность химического характера группы нитро, обусловливаемая свойствами азота, которому принадлежит сродство, удерживающее ее в соединениях<?>[34]. Образование при одной и той же реакции двух изомерных нитропродуктов объясняется иногда тем, что, собственно, происходит в одно время несколько реакций. Так, например, при действии азотной кислоты на толуол образуются нитробензойная и паранитробензойная кислоты. Также ксилол дает нитро- и паранитротолуиловые кислоты*. В обоих случаях происхождение двух изомеров зависит, вероятно, от того, что азотная кислота действует частию сначала окисляющим способом на углеводород, а потом нитрующим, частию же сначала нитрующим, а потом окисляющим.

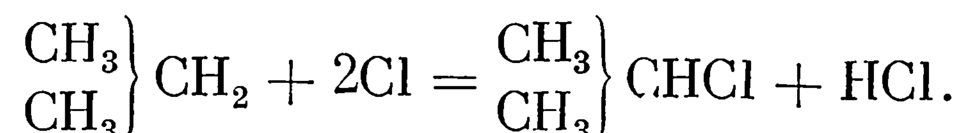
Едва ли между органическими веществами найдется другой столь обширный и мало известный класс, как предельные углеводороды. Количество исследований, посвященных этим соединениям, сравнительно столь незначительно, что мы почти ничего не знаем о их химических превращениях, а между тем это соединения, которые могут служить исходным пунктом для получения множества других веществ. По составу своему они представляют в то же время особенный интерес как простейшие углеродистые соединения, т. е. такие, где характер вещества не усложняется вследствие накопления в частице различных элементов. Зная ту долю влияния, которая принадлежит каждому паю углерода и водорода в составе углеводородной частицы, мы с большим основанием могли бы определить направление реакций в других телах более сложного состава. Для нас в настоящем случае интересны те превращения углеводородов, когда в них часть водорода замещается другими элементами, например галоидом, кислородом и т. п. Выше мы рассматривали такие продукты замещения углеводородов со стороны влияния замещающих элементарных паев на дальнейший ход замещения; теперь же обратим преимущественно внимание на то, каким образом сами углеродные эквиваленты влияют на ход реакций. Так как при сохранении цельности углеродной

* Ф. Бейльштейн, U. Kreusler, Ann., 1867, *144*, 165.

частицы это влияние выражается в различной замещаемости водородов, то, следовательно, вопрос принимает такую форму: какое влияние имеет различная связь углеродных паев на замещаемость распределенных между ними атомов водорода?

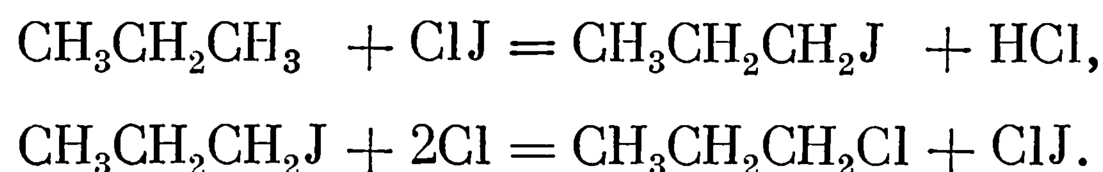
Новейшие работы Schorlemmer'а, которому мы обязаны наиболее интересными фактами по этому вопросу, показали, что вообще углеводороды сильно противостоят прямому окислению. Если же при действии некоторых окисляющих веществ происходит замещение водорода кислородом, то оно всегда сопровождается распадением всей частицы на вещества с меньшим содержанием углерода. Менее энергично действие хлора на углеводороды. Для первых двух членов ряда предельных углеводородов: болотного газа CH_4 и водородистого эфила, или димефила, CH_3CH_3 возможен один только род замещения. Так как в димефиле паи водорода распределены симметрично между двумя атомами углерода, то очевидно, что который бы водород ни заместили хлором, мы получим всегда одинаковый результат, так как влияние, оказываемое на каждый пай водорода всеми остальными паями, совершенно одинаково. То же самое и в болотном газе. Но по мере накопления углеродных паев в частице условия, под которыми находится водород, не будут уже тожественны для всех паев его. На характер его будет иметь влияние то обстоятельство, под каким влиянием находятся остальные три единицы сродства углерода, с которым он связан непосредственно, т. е. соединен ли этот углерод только одним эквивалентом с другим углеродом, а остальные его эквиваленты насыщены водородом, или он связан двумя эквивалентами с двумя различными углеродами, остальные же две единицы насыщены водородом и т. д. По всей вероятности, на характер водорода влияет также, хотя менее сильно, распределение сродства углеродных паев, не находящихся с ним в непосредственном соединении. Пример такого различного распределения водорода представляет уже третий член — водородистый пропил, или эфил-мефил, $CH_3CH_2CH_3$. Здесь возможны два случая замещения. Или будет замещаться один из водородов двух мефилов, или водород среднего углеродного пая, соединенный с двумя другими углеродами. Schorlemmer пока-

зал, что при действии хлора на водородистый пропил получается хлористый псевдопропил:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH_2 + 2Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCl + HCl.$$

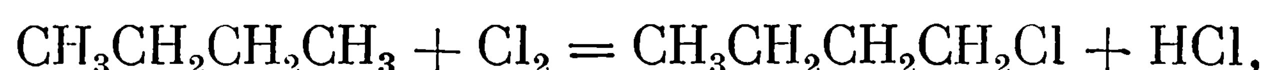
Если же хлор действует в присутствии иода, то образуется хлорид нормального алкоголя:



$$CH_3CH_2CH_3 + ClJ = CH_3CH_2CH_2J + HCl,$$

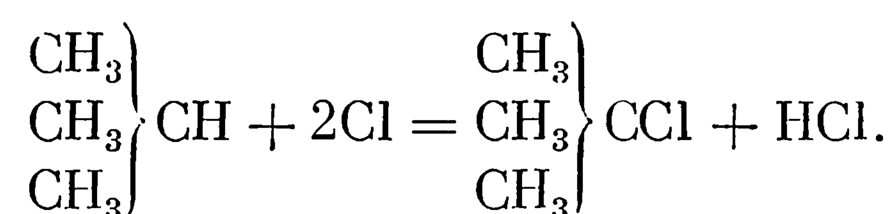
$$CH_3CH_2CH_2J + 2Cl = CH_3CH_2CH_2Cl + ClJ.$$

По исследованию Schöyen'а, диэфил при действии хлора дает хлористый бутил (нормальный):



$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + Cl_2 = CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + HCl,$$

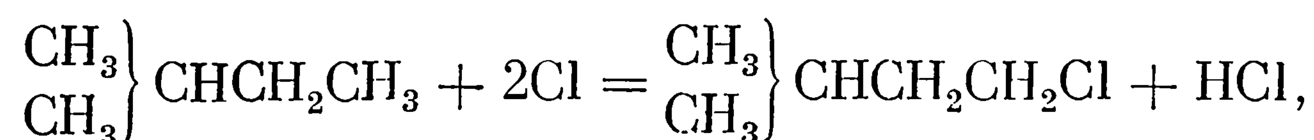
но Бутлеров, повторяя опыт Schöyen'а, не подтвердил факт образования хлористого бутила[35]. При охлорении же тримефилформена он получил хлорид третичного алкоголя:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CH + 2Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CCl + HCl.$$

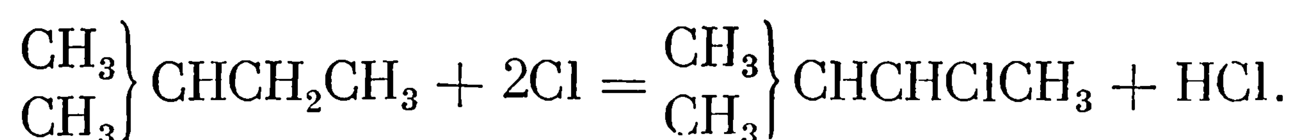
Пятый член C_5H_{12} имеет только одного представителя. По крайней мере Schorlemmer считает водородистый амил из $C_5H_{11}J$ тожественным с углеводородом C_5H_{12} из нефти. Cahours и Pelouze и Schorlemmer при охлорении его получили хлористый изоамил, а из него алкоголь. Как алкоголь, так и хлорид сходны по физическим свойствам с амильным алкоголем из сивушного масла и его хлоридом, но при окислении искусственного алкоголя Schorlemmer получил, кроме валерьяновой кислоты, также уксусную

и кетон $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$. Это показывает, что рядом с образованием хлористого изоамила:



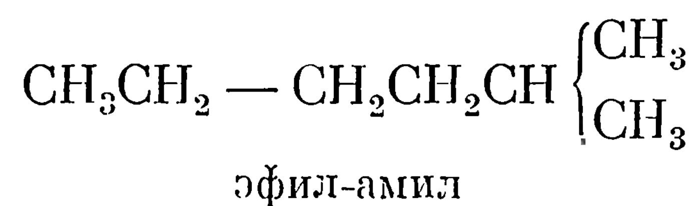
$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2CH_3 + 2Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2CH_2Cl + HCl,$$

образуется также хлористый псевдоамил:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2CH_3 + 2Cl = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCHClCH_3 + HCl.$$

Из высших углеводородов известны первые продукты охлорения для водородистого гексила (Cahours и Pelouze)*, эфил-амила, водородистого энантила (Schorlemmer)**, водородистого каприла и диамила[36] и пр. Из них эфил-амил и диамил охлорялись в присутствии иода. Хотя из большинства этих хлоридов получены алкоголи, но, за исключением алкоголя из эфил-амила, неизвестны их продукты окисления, и потому не представляется возможности судить о месте, занимаемом хлором; алкоголь же из эфил-амила дал при окислении кислоту состава энантовой кислоты. Хотя на основании этих реакций невозможно определить строение хлорида, но можно положительно сказать, что здесь хлор заместил пай водорода в одном из трех мефилов углеводорода:



$$CH_3CH_2 - CH_2CH_2CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

эфил-амил

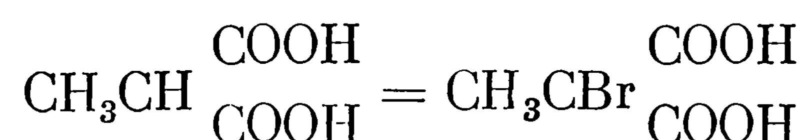
Соображая все вышеприведенные факты, мы приходим к заключению, что на основании их еще нельзя придти к строго определенному выводу о направлении замещения для всех возможных предельных углеводородов вообще. Но мне кажется, если мы примем во внимание общий характер влияния элементов, то можно с некоторою вероятно-

* J. Pelouze, A. Cahours, Ann., 1862, *124*, 289.

** C. Schorlemmer, ib., 1864, *129*, 243.

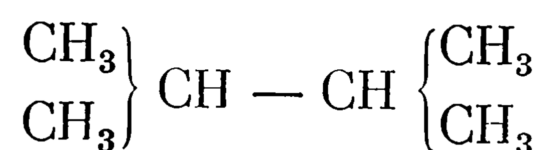
стию утверждать, что при обыкновенных условиях охлорения замещается всегда легче водород того углерода, который потратил наибольшее количество сродства на связь с другими углеродными паями. Примерами служит образование хлористого псевдопропила, хлористого псевдобутила (третичного) и хлористого псевдоамила, и я весьма склонен считать все монохлориды, полученные Cahours'ом и Pelouze'ом из американской нефти, Schorlemmer'ом из дипсевдопропила, амил-псевдопропила и т. п., хлорангидридами псевдоалкоголей. Из положительных, повидимому, фактов, противоречащих такому взгляду, существует только один — вышеуказанное происхождение хлористого изоамила. Напротив, когда охлорение идет в присутствии иода, то в этом случае хлор, как кажется, более склонен замещать водород наиболее гидрогенизированного углерода (мефила) и продуктом замещения являются первичные хлорангидриды. — Само собою разумеется, что при значительной сложности углеводорода в нем может содержаться несколько углеродных паев с эквивалентами, распределенными совершенно одинаково в отношении связи с другими элементами, и тогда становится весьма затруднительно определить a priori, который из углеродов, находящийся в относительно тожественном положении, будет легче выменивать свой водород на хлор. Но, собственно говоря, полное тожество условий влияния мы можем себе представить только у углеродов, расположенных вполне симметрично, например у двух средних и двух крайних в диэфиле $CH_3CH_2CH_2CH_3$, в дипсевдопропиле $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ и т. д., в нормальном же водородистом амиле средний пай углерода будет находиться в условиях, уже отличных от двух соседних с ним углеродных паев, хотя сродство всех их трех распределено одинаково между углеродом и водородом $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$. Сказать, в которой из углеводородных групп, содержащих наименьшее количество водорода, будет в подобных случаях замещаться водород, при наших настоящих сведениях еще невозможно, даже гадательно. Но некоторые факты указывают, повидимому, на то, что если в углеводородном радикале один из углеродных паев соединен с одним только водородом, то этот последний

особенно легко замещается галоидом, например при образовании хлористого псевдобутила из тримефил-формена, бромоизобутириновой из изобутириновой кислоты. Сюда же, конечно, относится случай образования бромоизоянтарной кислоты из изоянтарной, указанный недавно Byk'ом*:



Во всех этих случаях замещение происходит сравнительно весьма чисто. Образуется только моносубститут, между тем как там, где замещается не единственный водород углеродного пая, образуются обыкновенно в то же время и высшие продукты замещения. Причину последнего явления, конечно, нужно видеть в предрасполагающей склонности к дальнейшему замещению вследствие влияния вошедшего уже галоида.

Сопоставляя замеченный Schorlemmer'ом факт распадения предельных углеводородов при окислении с окислением кетонов, а также и с тем, что было выше сказано об окислении параоксикислот, мы, вероятно, не слишком удалимся от истины, если предположим, что распадение здесь есть следствие того, что окислению подвергаются водороды наименее гидрогенизированных углеродов. Для дипсевдопропила это можно даже утверждать положительно. Образование в этом случае кислот уксусной и угольной вполне понятно из формулы этого углеводорода:

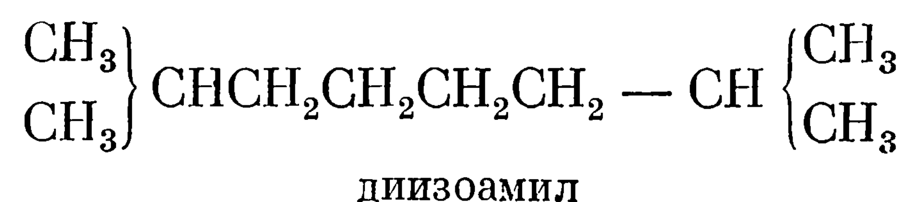


Здесь распадение должно происходить между двумя углеродами, из которых каждый соединен с одним только водородом. При этом обра-

* H. B y k, Z. f. Ch., 1868, [2], *4*, 514.

зуется ацетон, который и переходит далее в угольную и уксусную кислоты. Подобным же образом окисление идет и с изоамил-псевдопропилом (диизобутилом) $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2-CH_2CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, с тою разницей, что в этом случае, если можно так выразиться, первоначально углеводород распадается на три частицы. Сначала окисляются два водорода двух наименее гидрогенизированных углеродов и при этом от них отпадает средняя группа CH_2CH_2, которая тотчас же окисляется далее, и таким образом оба псевдопропила превращаются в ацетон.

Само собою разумеется, что процесс окисления высших углеводородов должен быть сложнее и образование, например, энантовой кислоты из диамила можно объяснить, если мы примем, что часть углеводорода распадается в месте связи только одного из наименее богатых водородом углеродов:



$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CHCH_2CH_2CH_2CH_2-CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

диизоамил

Если приведенные объяснения справедливы, то в окислении предельных углеводородов мы получаем новое доказательство в пользу того общего правила, что *в предельных углеводородах водороды, принадлежащие углеродным паям, наиболее потратившим своего сродства на связь с другими углеродами, легче подвергаются замещению сравнительно с другими.*

Переходя затем к углеводородам непредельным, мы можем остановиться только на так называемых ароматических, как наиболее исследованных в этом отношении. Замещая постепенно водород бензола мефилом, мы получаем ряд гомологичных с ним углеводородов. Известно, по крайней мере для толуола, что, изменяя условия, можно производить замещение то в мефиле, то в остатке бензола. В последнем случае, как я уже заметил, трудно определить место, занимаемое, например, хлором, за неизвестностью строения самого

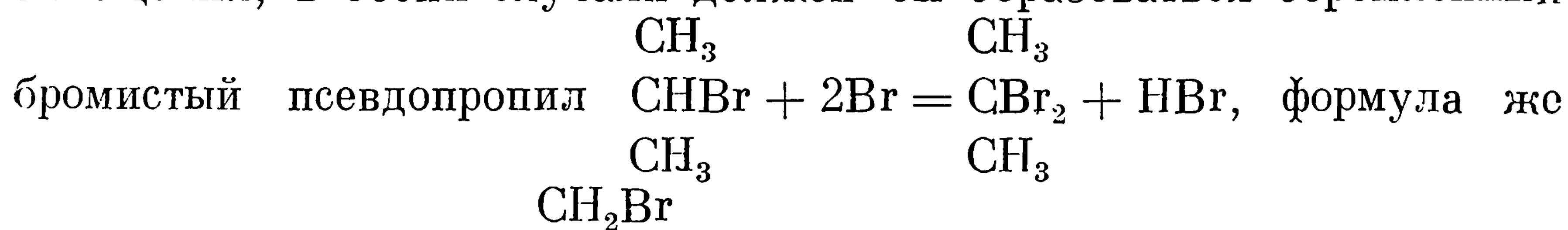
бензола*. Впрочем, я должен заметить, что если принять гипотезу Кекуле, то в некоторых случаях ход замещения нисколько не противоречит развиваемому здесь взгляду и притом именно там, где думают найти противоречие, в других же, однако, где бы при этом должны получаться тожественные продукты, получаются, напротив, изомеры. Такие уклонения, впрочем, могут быть объяснены тем, что как скоро один водород бензола подвергнется замещению, то остальные перестают быть в тожественных условиях элементарной связи, но условия эти так близки, что измененные обстоятельства реакции могут весьма легко влиять на замещаемость в одном случае одного водорода, в другом случае—другого. Вообще же об ароматических соединениях можно сказать, что водород бензольного остатка имеет особенную наклонность к замещению. Таким образом, за неимением твердой точки опоры в строении бензола, а следовательно, и происходящих от него углеводородов, мы можем говорить только об условно-относительном помещении элементов, замещающих водород в бензоле или его остатках, только тогда, когда рядом превращений мы приходим к тожественным или изомерным веществам. Можно было бы, например, ожидать, что дихлоробензол, полученный прямым охлорением, будет тожествен с продуктом действия хлористого фосфора на монохлорофенол. Хотя для дихлоробензола это еще неизвестно, но тожество доказано для соответствующих бромистых производных.

* Может быть, некоторым покажется странным, что я не пытаюсь применить мои соображения к ароматическим соединениям, пользуясь столь распространенной в настоящее время гипотезой Кекуле. Но, отдавая полную справедливость остроумию «ароматической теории» и признавая ту огромную долю пользы, которую она принесла и принесет еще для развития химии, обратив всеобщее внимание на этот важный отдел органических соединений, я в то же время не могу забыть, что *гипотеза эта далеко уступает в своей точности и неопровержимости гипотезе того же химика о строении предельных углеводородов* [37]. Для того чтобы определить строение бензола, недостает еще синтеза этого углеводорода посредством ясных двойных разложений. О гипотезе Кекуле можно сказать, что она не вытекает из фактов, а приноровлена к фактам. Пользуясь ею, я рисковал бы заслужить упрек, что строю гипотезу на гипотезе.

Далее, например, из бромобензойной и хлоробензойной кислот, полученных прямым действием галоида, при замещении последнего гидроксилом должна бы происходить одна только оксикислота.

Представив в сжатом очерке свод главных фактов, могущих служить уяснению вопроса о взаимном влиянии паев, и разобрав преимущественно относящиеся до замещения водорода другими элементами, мы можем сделать из всего сказанного следующий общий вывод. *Если часть углеродного сродства, занятого водородом, вступает во взаимнодействие с другим элементом, преимущественно электроотрицательного характера, то остальное его сродство получает свойство еще легче взаимнодействовать и притом не только в отношении элемента, заместившего уже водород, но и в отношении ко всем другим элементам. Если же, за замещением всего водорода одного углеродного пая, оно идет дальше, то из всех других паев углерода, находящегося в частице, замещению подвергается легче водород ближайшего углерода.*

Выразив таким образом общий закон замещения, я не могу пройти молчанием те, немногие впрочем, случаи, которые стоят с ним в противоречии. Так, например, Linnemann *, действуя бромом на псевдопропильный алкоголь, получил, кроме обромленных ацетонов, бромистый псевдопропил и бромистый пропилен. Тот же бромистый пропилен образуется, по его мнению, при нагревании бромистого псевдопропила с Br до 140—150°. По общему закону замещения, в обоих случаях должен бы образоваться обромленный



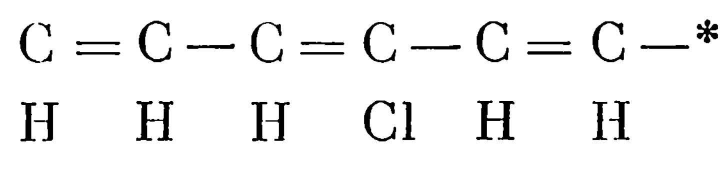
бромистый псевдопропил $\begin{matrix} CH_3 \\ CHBr \\ CH_3 \end{matrix} + 2Br = \begin{matrix} CH_3 \\ CBr_2 \\ CH_3 \end{matrix} + HBr$, формула же бромистого пропилена $\begin{matrix} CH_2Br \\ CHBr \\ CH_3 \end{matrix}$ указывает на замещение водорода другого углеродного пая. Далее Linnemann говорит, что при обработке иодистого псевдопропила хлором образуется трихлоргидрин, что опять не подходит под общий закон, так как более вероятная

* Jahresb., *1865*, 489.

формула трихлоргидрина $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{matrix}$. По поводу этих исследований следует заметить, что Friedel, повторяя работу Linnemann'а с совершенно чистым алкоголем, между продуктами действия брома не нашел бромистого пропилена. Кроме того, сходство точки кипения и удельного веса не может еще служить доказательством тожества, в особенности когда нельзя ручаться за совершенную чистоту продукта, что, вероятно, и было в настоящем случае, потому что при реакции образуются и высшие продукты обромления. Нагревая иодистый псевдопропил в запаянной трубке до 150°, я заметил полное его распадение. Образовались свободный иод, HJ и газообразные углеводороды, натура которых не была ближе исследована. Весьма вероятно, что бромистый псевдопропил частию разлагается при тех же условиях, и, по всем вероятиям, Linnemann имел дело с продуктами нескольких одновременно происходящих реакций. Превращение предполагаемого бромистого пропилена в обромленный пропилен тоже не может служить доказательством справедливости наблюдений Linnemann'а, так как известно, что изомерные мефил-хлор-ацетол (охлоренный хлористый псевдопропил)[38] и хлористый пропилен дают один охлоренный пропилен.— В ароматических рядах являются преимущественно исключения там, где входит группа нитро. Так, например, нитробензойная кислота отвечает оксибензойной, а бромобензойная, повидимому, салициловой (Kekulé, Barth)*. Происхождение двух различных фенилен-диаминов из динитробензола и нитрованного анилина также стоит в противоречии с нашим правилом. Но относительно тех случаев, где замещающее действие принадлежит азоту, в особенности в виде группы NH_2, как в анилине, как я уже заметил выше, мы имеем еще мало данных для того, чтобы судить о влиянии, оказываемом сродством азота на другие элементы частицы. Но так как образование двух изомерных продуктов замещения наблюдаемо было иногда и для брома, то можно полагать, что в некоторых продуктах замещения бензола два водо-

* A. K e k u l é, Ann., 1861, *117*, 163; L. B a r t h, ib., 1868, *148*, 31.

рода находятся в весьма близких условиях и при самых незаметных изменениях хода реакции замещается то один, то другой из этих водородов. Этим и можно, например, объяснить чрезвычайно близкое сходство во многих отношениях ксилола, мефил-толуола и изоксилола. Принимая формулу бензола, данную Кекуле, мы получаем именно такой случай сходства положения двух соседственных водородов. Тожество связи водородов в бензоле остается только до тех пор, пока один из них не будет замещен другим каким-либо эквивалентом. Как скоро такое замещение произошло, то два рядом стоящие водорода находятся уже в различных условиях относительно заместившего элемента. Один из них связан с ним посредством двух углеродных атомов, соединенных между собою только двумя единицами сродства, другой же посредством углеродов, соединенных четырьмя единицами, как показывает следующая формула:



$$\begin{array}{cccccc} C = & C - & C = & C - & C = & C -^{*} \\ H & H & H & Cl & H & H \end{array}$$

В ближайшей связи с вопросом о порядке замещения водорода в органических веществах стоит вопрос о выделении элементарных паев из состава частицы в виде воды, галоидоводородной кислоты и тому подобных простых частиц, а также и о распределении элементарного сродства при прямом соединении несимметрично построенной частицы с элементами воды, HCl и т. п. Подобно тому как известные элементы, входя в состав углеводородной частицы, сообщают ближайшим к ним водородам способность более легкой замещаемости теми же или некоторыми другими элементами, должна существовать известная правильность и при выделении элементов какой-либо частицы из состава углеродистых соединений. Какой же водород теряется, когда заместивший элемент выделяется, унося с собой пай водорода? Если, например, из $C_nH_{2n+1}CH_2Cl$ выделяется

---

* Подобным же образом изменяется относительное положение и других водородов. Это обстоятельство до сих пор упускалось из виду самим автором ароматической теории.

HCl, то уходит ли при этом водород того же углерода, с которым связан хлор, или водород, принадлежащий одному из прочих паев углерода? Рассмотрим этот вопрос сначала по отношению к алкоголям и галоидангидридам алкогольных радикалов [39]. До сих пор обыкновенно, можно сказать, принималось, что когда алкоголь теряет воду, переходя в непредельный углеводород C_nH_{2n}, то вместе с водяным остатком уходит ближайший к нему водород. Хотя принятая большинством химиков формула эфилена $\begin{matrix} CH_2' \\ CH_2' \end{matrix}$ и противоречит такому взгляду, но на это не обращалось должного внимания. Некоторые же (Kolbe) и по настоящее время считают эфилен — $\begin{matrix} CH'' \\ CH_3 \end{matrix}$. Между тем факты, несомненно, указывают, что *с водяным остатком в виде воды уходит водород, принадлежащий не тому углеродному паю, с которым был связан гидроксил.* То же правило применяется и к выделению галоидоводородных кислот из галоидных радикалов. В пользу такого взгляда говорят следующие соображения. Если бы какой-либо первичный алкоголь терял водород, стоящий рядом с гидроксилом, то присоединяя к образовавшемуся непредельному углеводороду снова элементы воды или, например, HJ, мы получили бы опять первичный алкоголь или его иодангидрид:



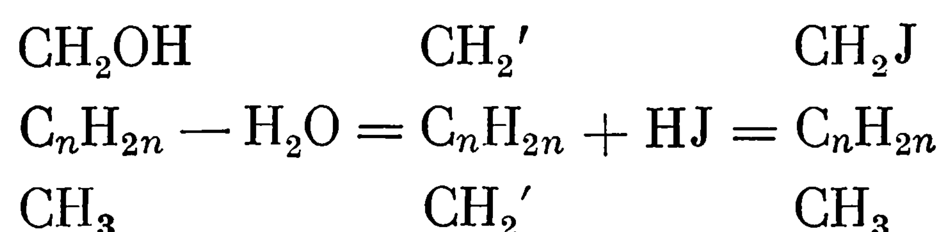
$$C_nH_{2n+1}CH_2OH - H_2O = C_nH_{2n+1}CH'',$$



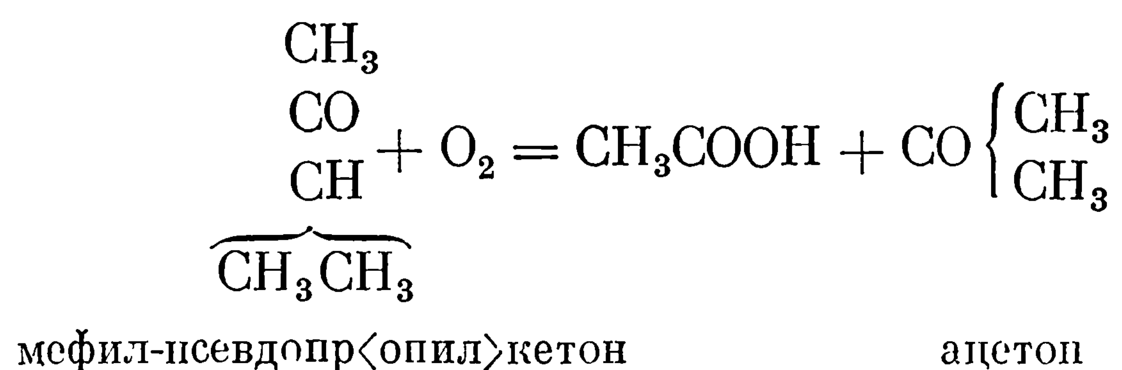
$$C_nH_{2n+1}CH'' + HJ = C_nH_{2n+1}CH_2J.$$

Опыт показывает нам, однако, совершенно противное. Оставим в стороне эфилен, так как он в настоящем случае не может говорить ни pro, ни contra, и обратимся к высшим его гомологам. Известно, что амилен с HJ дает иодистый псевдоамил, все равно, будет ли амилен приготовлен из амильного алкоголя или иодистого амила. Точно так же Schorlemmer показал, что энантилен [40] из первичного алкоголя дает с HJ иодистый псевдоэнантил. Иодистый псевдопропил $\begin{matrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{matrix}$ дает пропилен $\begin{matrix} CH_2' \\ CH' \\ CH_3 \end{matrix}$.— Но во всех первичных ал-

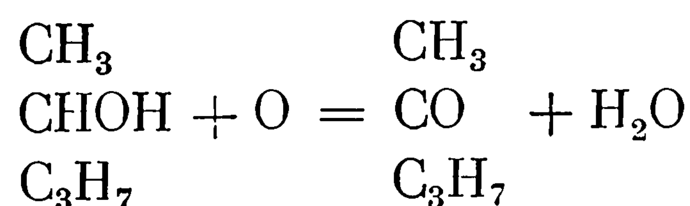
коголях содержится постоянно радикал CH_3, и один из самых удаленных от гидроксила или галоида углеродов содержится непременно в виде CH_3. Можно предполагать, что если в виде воды или галоидоводородной кислоты уходит не ближайший водород, то, может быть, водород отдаленнейшего мефила. Только что изложенные факты не подтверждают и это предположение, потому что и в этом случае мы должны бы были иметь переход к производным первичных алкоголей, как ясно видно из следующей формулы:



Следовательно, при разбираемой реакции должен выделяться водород одного из более близких к гидроксилу или галоиду углеродных паев. Насколько можно судить по немногим известным в этом отношении фактам, *водород этот, по всей вероятности, всегда принадлежит соседнему углероду*. В пользу такого предположения, кроме формулы пропилена, говорит также строение амилена. Кольбе получил окислением амилен-гидрата кетон $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$, который при дальнейшем окислении дает уксусную кислоту. Принимая во внимание закон окисления кетонов[41], формула его должна быть $CH_3COCH2CH_3$:



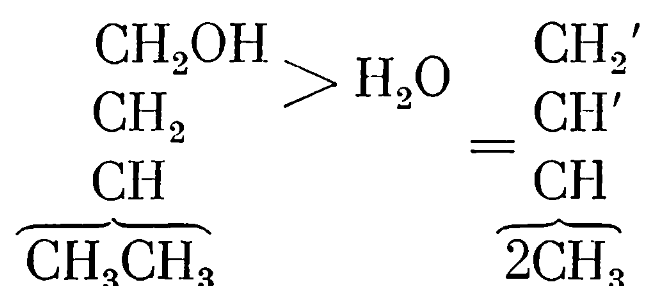
Ацетон же распадается далее на уксусную кислоту и CO_2. Ацетон действительно был найден Wurtz'ем между продуктами окисления амилен-гидрата. Такой кетон по закону окисления псевдоалкоголей должен отвечать следующему алкоголю:



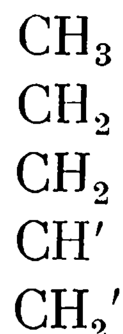
Итак, амилен-иодгидрат и сам амилен имеют формулы:



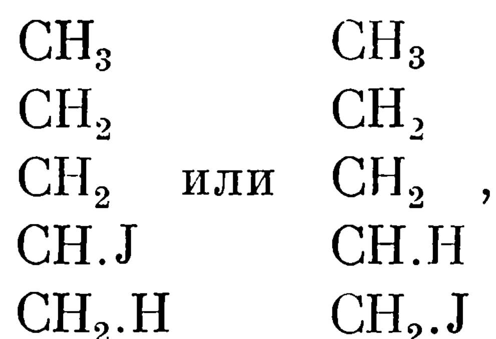
Следовательно, происхождение амилена выразится:



Совершенно аналогично содержится иоданг̆идрид нового псевдоамильного алкоголя, полученного недавно Wurtz'ем из изомерного амилена. По происхождению этого амилена из иодистого аллила и цинк-эфила Wurtz дает ему формулу

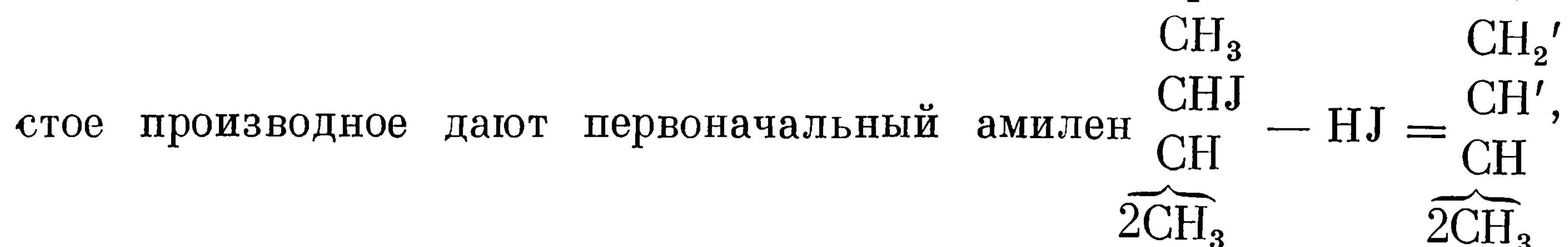


Для нас пока еще не имеет никакого значения, каким образом элементы HJ распределяются между углеродами при образовании иодистого псевдоамила. Будет ли формула его

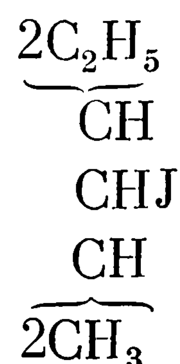


во всяком случае факт тот, что при выделении из него иодоводорода получается первоначальный изоамилен [42], т. е. вместе с иодом выделяется водород соседнего углерода. — Образование амилена

с приведенной формулой, кроме подтверждения общего правила, имеет еще другой интерес. Амильный алкоголь, мы знаем, содержит в себе псевдопропил, один из углеродных паев которого является наименее гидрогенизированным из всех находящихся в изоамиле. Казалось бы более вероятным, что этот-то именно углерод и должен терять последний свой водород при образовании амилена. Строение последнего, однако, весьма явственно намекает нам на то, что влияние соседственности в этом случае гораздо важнее, чем влияние распределения углеродного сродства, и если в изоамильном алкоголе выделяется водород ближайшего углерода, то едва ли при какой-нибудь другой группировке углерода и водорода в алкогольных радикалах может измениться выставленное нами общее правило. Далее, мы знаем, что амилен-гидрат и его иодистое производное дают первоначальный амилен

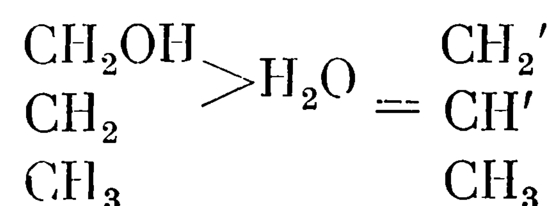


то с некоторым правом можно сказать, что наименее гидрогенизированный углерод, находясь *даже в одинаковых условиях соседства* с другим, наиболее гидрогенизированным, наименее способен терять свой водород [43]. Интересно было бы знать, который из углеродов будет терять свой водород, если гидроксил или галоид помещается в средине частицы и соседственные углероды содержат одинаковое число паев водорода, а между тем, влияние остальных углеродов не одинаково, как в следующем примере:

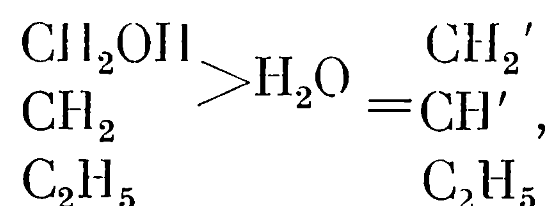


Если, как можно думать, изложенные здесь соображения подтвердятся впоследствии опытом и для других углеводородов C_nH_{2n},

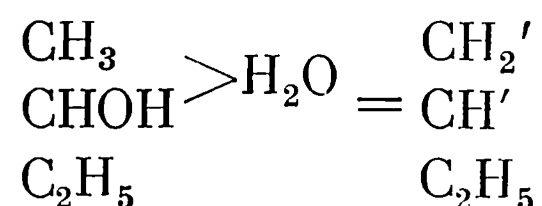
то они поведут нас к весьма интересным результатам. До сих пор определение строения веществ непредельных было постоянно камнем преткновения для химиков даже в тех случаях, когда строение предельного тела, давшего начало непредельному, вполне известно. Достаточно указать на эфилен, о формуле которого до последнего времени продолжается спор, писать ли ее $\begin{matrix} CH'' \\ CH_3 \end{matrix}$ или $\begin{matrix} CH_2' \\ CH_2' \end{matrix}$. Для некоторых высших гомологов пришли, и то нельзя сказать чтобы все, к определенным формулам только путем многолетних и многочисленных опытов, для большинства же непредельных веществ жирного ряда строение остается совершенно неизвестным. Руководясь вышеизложенными принципами, мы можем весьма часто определять формулу непредельных соединений, как скоро строение соответствующего ему предельного тела известно. Так, например, имея известный предельный алкоголь, можно сказать, какую формулу будет иметь соответствующий ему непредельный углеводород. Из нормального пропильного алкоголя, например, произойдет тот же пропилен, какой мы получаем из псевдоалкоголя:



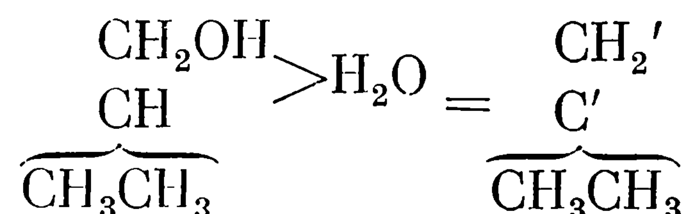
Нормальный бутильный алкоголь даст бутилен следующего строения:



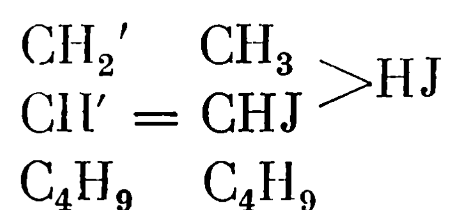
тот же бутилен получается, по всей вероятности, из псевдобутильного алкоголя de Luynes'я:



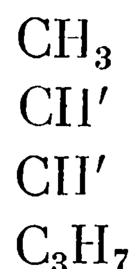
Для изобутильного алкоголя получим:



Для последнего алкоголя, как и для предыдущих, мы хотя не имеем перехода в соответствующий ему бутилен, но обратный переход от бутилена с последней формулой к алкоголю указан недавно Бутлеровым [44]. Из нормального амильного алкоголя должен произойти эфил-аллил Wurtz'а. Гексильный алкоголь Эрленмейера из маннита должен иметь формулу $\begin{matrix}CH_3\\ CHOH\\ C_4H_9\end{matrix}$, так как он при окислении дает кетон $\begin{matrix}CH_3\\ CO\\ C_4H_9\end{matrix}$, распадающийся на уксусную и бутириновую кислоты. Его гексилен, вероятно, будет



Гексилен же Вюрца из амильного алкоголя [45]



Неизвестно только, какой бутил содержится в первом гексилене, так как исследования Erlenmeyer'а не определяют, которая из

двух изомерных бутириновых кислот получается при окислении кетона.— Прежде чем пойдем далее, еще один вывод, имеющий общее значение. Все приведенные уравнения показывают нам, что обыкновенные способы образования углеводородов C_nH_{2n} из нормальных алкоголей или их галоидангидридов никогда не дадут нам нормальных гомологов эфилена [46].

Все, что было говорено о выделении воды, вполне применяется и к выделению галоидоводородной кислоты. Последний случай дает возможность определить строение непредельных углеводородов, в которых один пай водорода замещен галоидом, и, наконец, строение углеводородов, еще более удаляющихся от предела, чем эфилен и его гомологи.

Согласно общему правилу, хлористый эфилен, теряя HCl, дает хлористый винил, которого строение будет

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix} > HCl = \begin{matrix} CHCl' \\ CH_2' \end{matrix}$$

Что строение его действительно таково, то это подтверждается образованием из него с помощью хлорноватистой кислоты охлоренного уксусного альдегида:

$$\begin{matrix} CHCl' \\ CH_2' \end{matrix} + ClOH = \begin{matrix} CHClOH \\ CH_2Cl \end{matrix} - HCl = \underset{\text{охлоренный альдегид}}{\begin{matrix} CHO \\ CH_2Cl \end{matrix}}$$

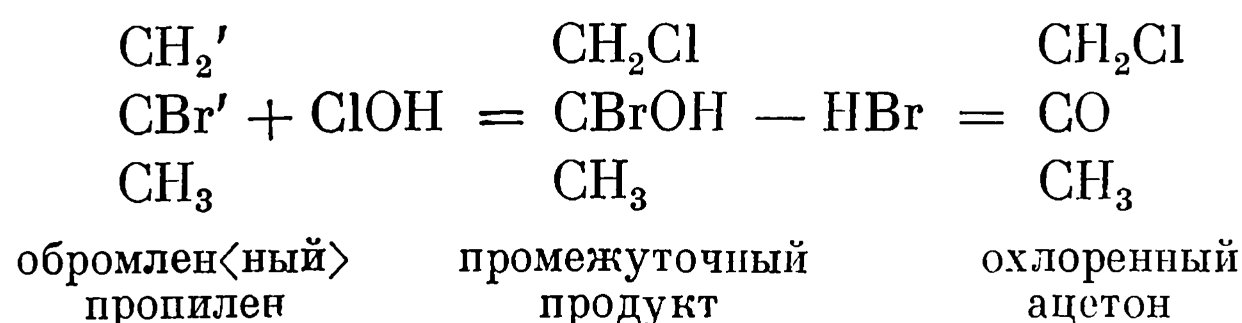
Теряя еще HCl, хлористый винил дает ацетилен:

$$\underset{\text{хлористый винил}}{\begin{matrix} CHCl' \\ CH_2' \end{matrix}} > HCl = \underset{\text{ацетилен}}{\begin{matrix} CH'' \\ CH'' \end{matrix}}$$

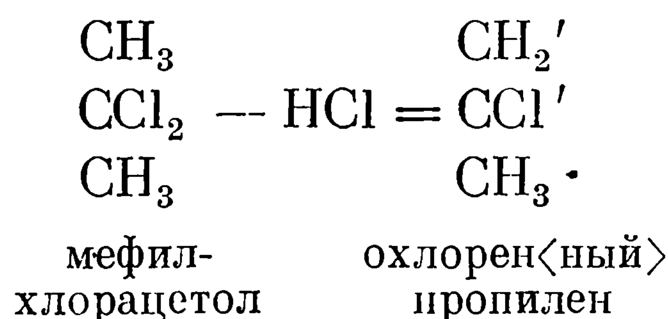
Для пропилена:

$$\underset{\text{бромистый пропилен}}{\begin{matrix} CH_2Br \\ CHBr \\ CH_3 \end{matrix}} > HBr = \underset{\text{обромлен<ный> пропилен}}{\begin{matrix} CH_2' \\ CBr' \\ CH_3 \end{matrix}} \quad \begin{matrix} CH_2' \\ CBr' \\ CH_3 \end{matrix} > HBr = \underset{\text{аллилен [47]}}{\begin{matrix} CH_2' \\ C'' \\ CH_2' \end{matrix}}$$

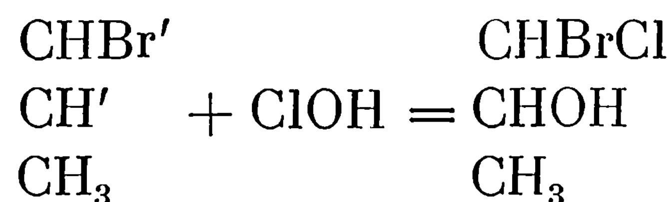
Совершенно аналогично образованию охлоренного альдегида охлоренный и обромленный пропилен дают с хлорноватистой кислотой монохлороацетон *:



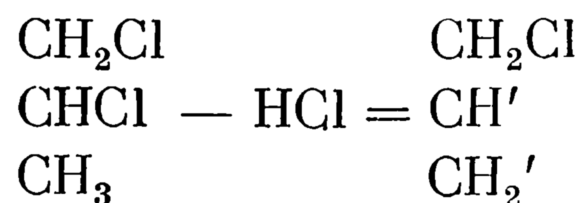
Если б мы приняли другую формулу для монохлоропропилена, например $\begin{matrix} CHCl' \\ CH' \\ CH_3 \end{matrix}$, то это противоречило бы тожеству охлоренного пропилена с веществом, получаемым из мефил-хлорацетола. Для последнего возможна только одна формула:



С другой стороны, трудно было бы тогда понять переход бромопропилена в хлороацетон:



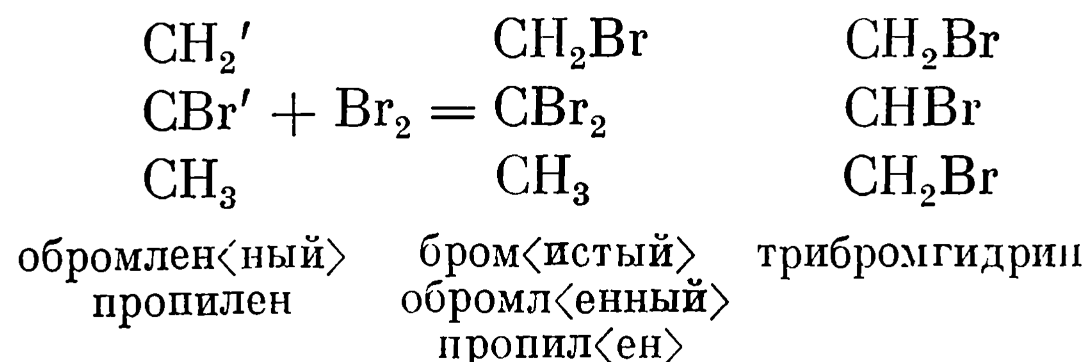
Точно так же нельзя допустить, чтобы водород терялся мефилом пропилена, т. е.:



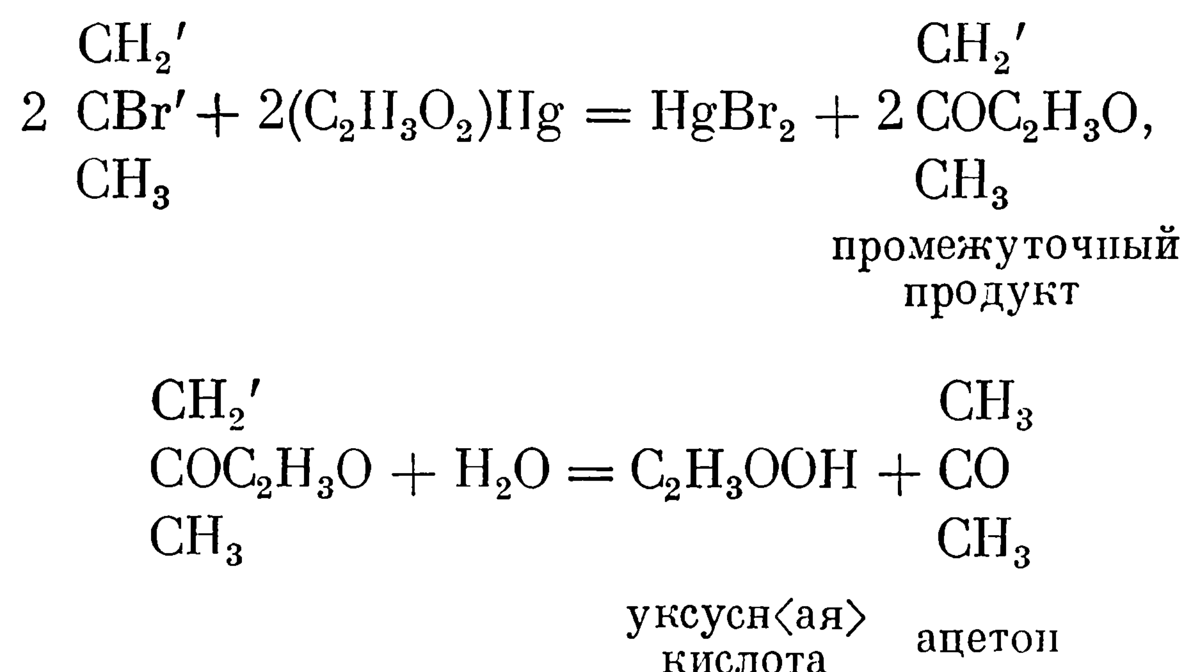
---

* E. Linnemann, Jahresb., *1866*, 308.

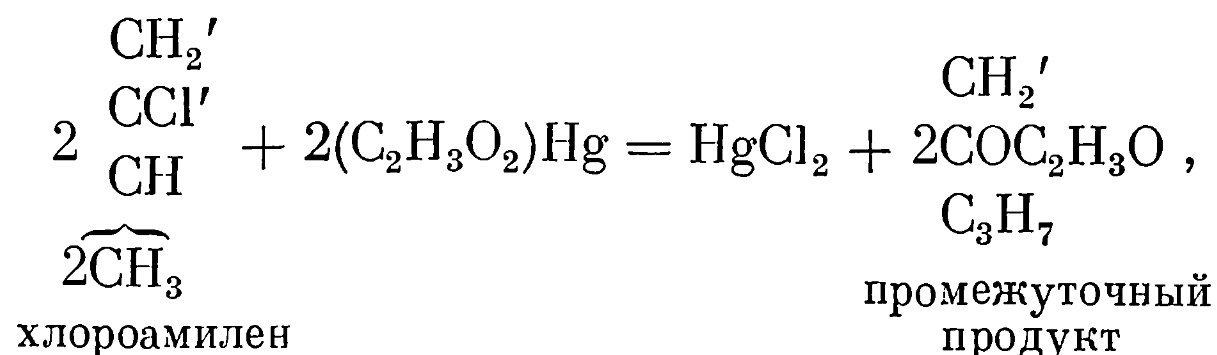
Между тем, принятая нами формула охлоренного пропилена вполне удовлетворительно объясняет также изомерию бромистого обромленного пропилена с трибромгидрином:

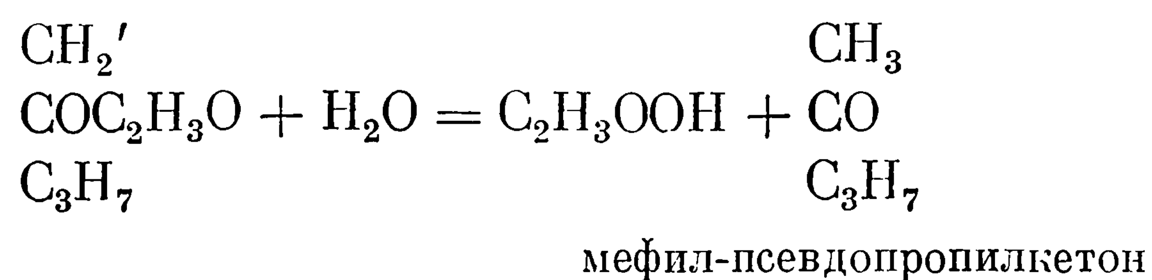


Она также легко объясняет превращение обромленного пропилена с уксуснокислой ртутью в ацетон:



Совершенно аналогично содержится с уксуснокислой ртутью и охлоренный амилен, и, следовательно, формула его должна быть CH_2'
CCl'; реакция же со ртутной солью выразится следующими уравне-
C_3H_7
ниями:

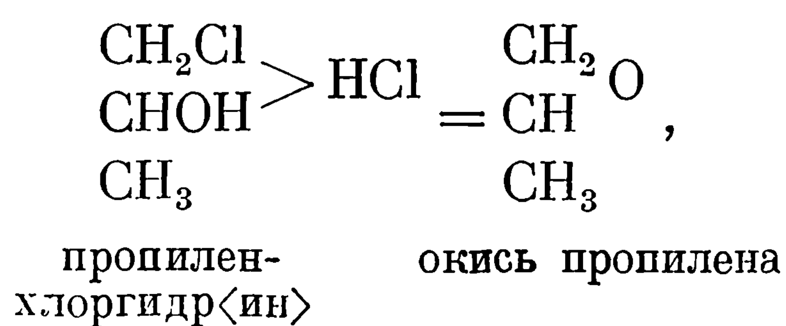




мефил-псевдопропилкетон

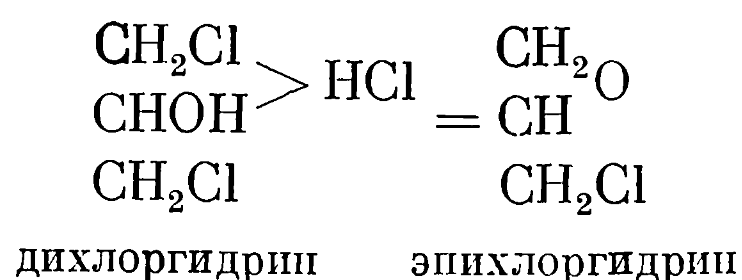
Вот несколько примеров, каким образом можно предугадывать формулы непредельных соединений. Разумеется, для каждого отдельного случая догадка должна проверяться опытами, как вообще во всех теоретических вопросах, но мне кажется, что высказанный принцип имеет уже то значение, что в своих опытах мы не будем ходить ощупью, а пользоваться им как руководящей идеей.

Мы рассмотрели выделение воды и галоидоводородной кислоты из частиц, содержащих или один водяной остаток, или один и два галоида. Если же частица одновременно содержит водяные остатки и галоиды, то опыт показывает, что водород выделяющейся галоидоводородной кислоты берется из водяного остатка. Примеры этому мы видим в образовании окиси эфилена, пропилена и проч. из соответствующих хлоргидринов:



пропилен-хлоргидр<ин> окись пропилена

а также эпихлор- и бромгидринов из дихлор- и дибромгидринов глицерина:



дихлоргидрин эпихлоргидрин

Здесь, очевидно, сильное влияние кислорода на водород водяного остатка делает его, предпочтительно пред другими водородами, более способным к выделению[48]. Все последние случаи отличаются от предыдущих тем, что здесь образуются предельные частицы. Впрочем,

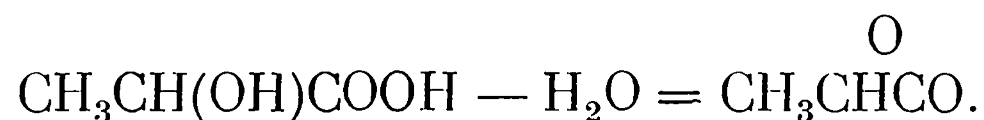
сказанное относится только к веществам алкогольного характера, там же, где водяной остаток принадлежит карбоксилу, образование галоидоводородной кислоты всегда происходит на счет водорода, непосредственно связанного с углем, например:



$$CH_3CH_2CBr_2COOH - HBr = CH_3CHCBrCOOH.$$

бибромобутириновая бромокротоновая кислота

Если же вещество содержит два водяных остатка, из которых только один принадлежит карбоксилу, то в некоторых случаях, повидимому, потеря воды происходит только насчет водяных остатков:



$$CH_3CH(OH)COOH - H_2O = CH_3\overset{O}{CH}CO.$$

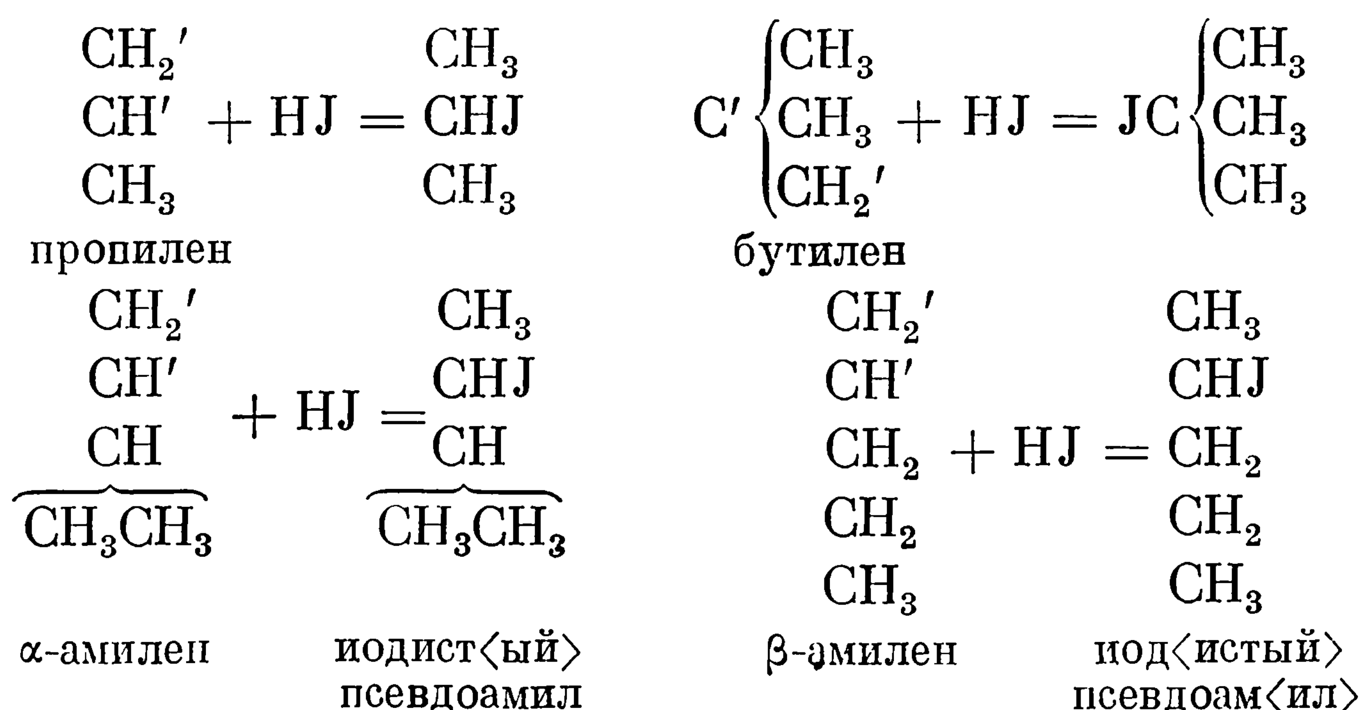
молочная ⟨кислота⟩ лактид

Многоосновные оксикислоты содержатся опять наоборот. Они, теряя воду, переходят в непредельные соединения, т. е. теряют водород, принадлежащий углероду. Примером могут служить образования кислот фумаровой и малеиновой и аконитовой из кислот яблочной и лимонной. Словом, кислоты в этом отношении подчиняются особым, еще не выясненным законам.

Разбирая превращение хлористого винила в охлоренный альдегид и бромопропилена в монохлороацетон, мы приняли, что элементы частицы выделяющей⟨ся⟩ галоидоводородной кислоты были связаны частию посредственно, частию непосредственно с одним и тем же углеродным паем. Это предположение с первого раза может показаться противоречащим общему правилу, требующему, чтобы выделяющиеся элементы брались у различных углеродов, но из этого видно, что, собственно говоря, оно применимо только тогда, когда первоначальная частица содержит только водяные остатки и не содержит в то же время галоида или наоборот. Не впадая в противоречие, можно себе представить, что если галоид и водяной остаток связаны с одним и тем же углеродом, то вследствие стремления кислорода соединиться обоими эквивалентами с углеродом,— стремления, усиленного в этом случае еще влиянием на углерод галоида,— внутри час-

тицы происходит двойное разложение, причем эквиваленты кислорода и галоида взаимно меняются местами, и так как теперь достаточно одного кислорода, чтобы образовать насыщенное соединение, то галоидоводородная кислота выделяется в свободном состоянии. Здесь, следовательно, происходит тоже выделение двух одноатомных элементов, принадлежавших *двум* многоатомным паям[49].

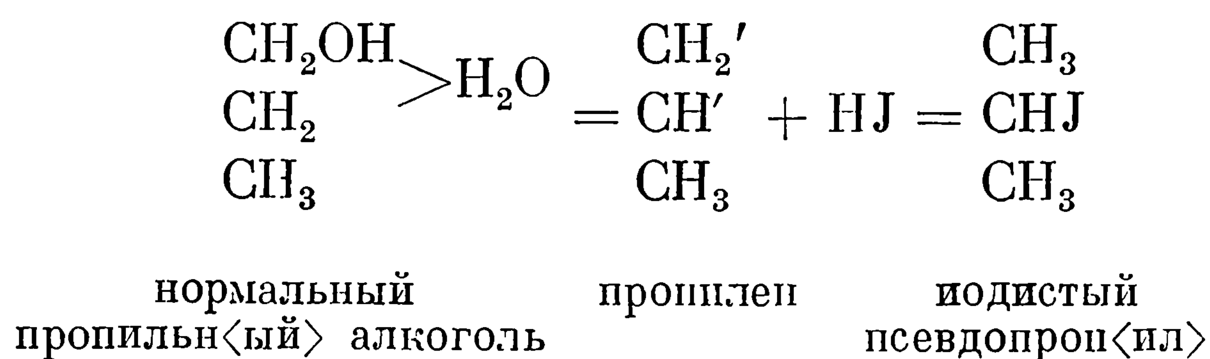
Перейдем теперь к вопросу о распределении различных элементарных паев в случае присоединения их к несимметрично построенной непредельной частице. В пропилене, например, CH_2' CH' CH_3 два углеродных пая, к которым может присоединиться по одному одноатомному элементу или по одной одноатомной группе, не одинаково насыщены водородом. Средний из них потратил две единицы сродства на связь с другими углеродами и только одну единицу на связь с водородом, сродство же другого углерода распределено в обратном порядке. Если к такому пропилену будет присоединяться галоидоводородная кислота, то является вопрос: который из углеродов более способен соединяться с галоидом и который с водородом? Опыт показывает, что *галоид присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду, т. е. к такому, который наиболее подвержен влиянию других углеродных паев*:

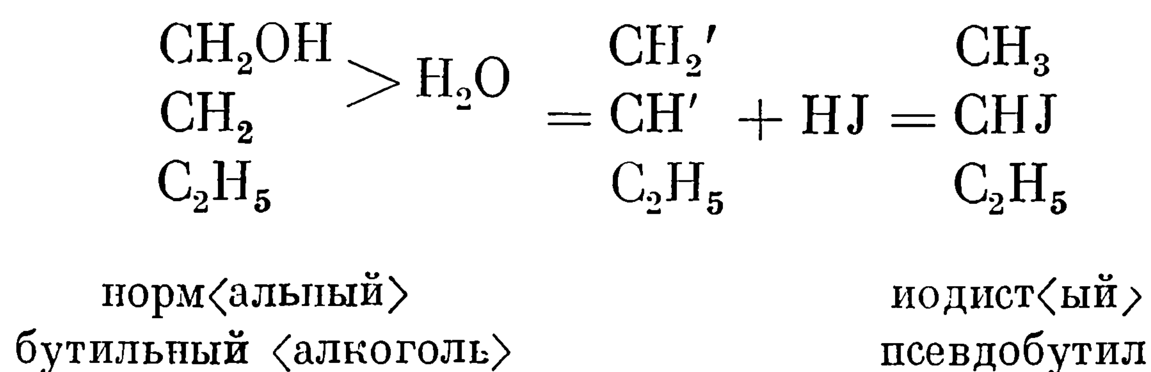


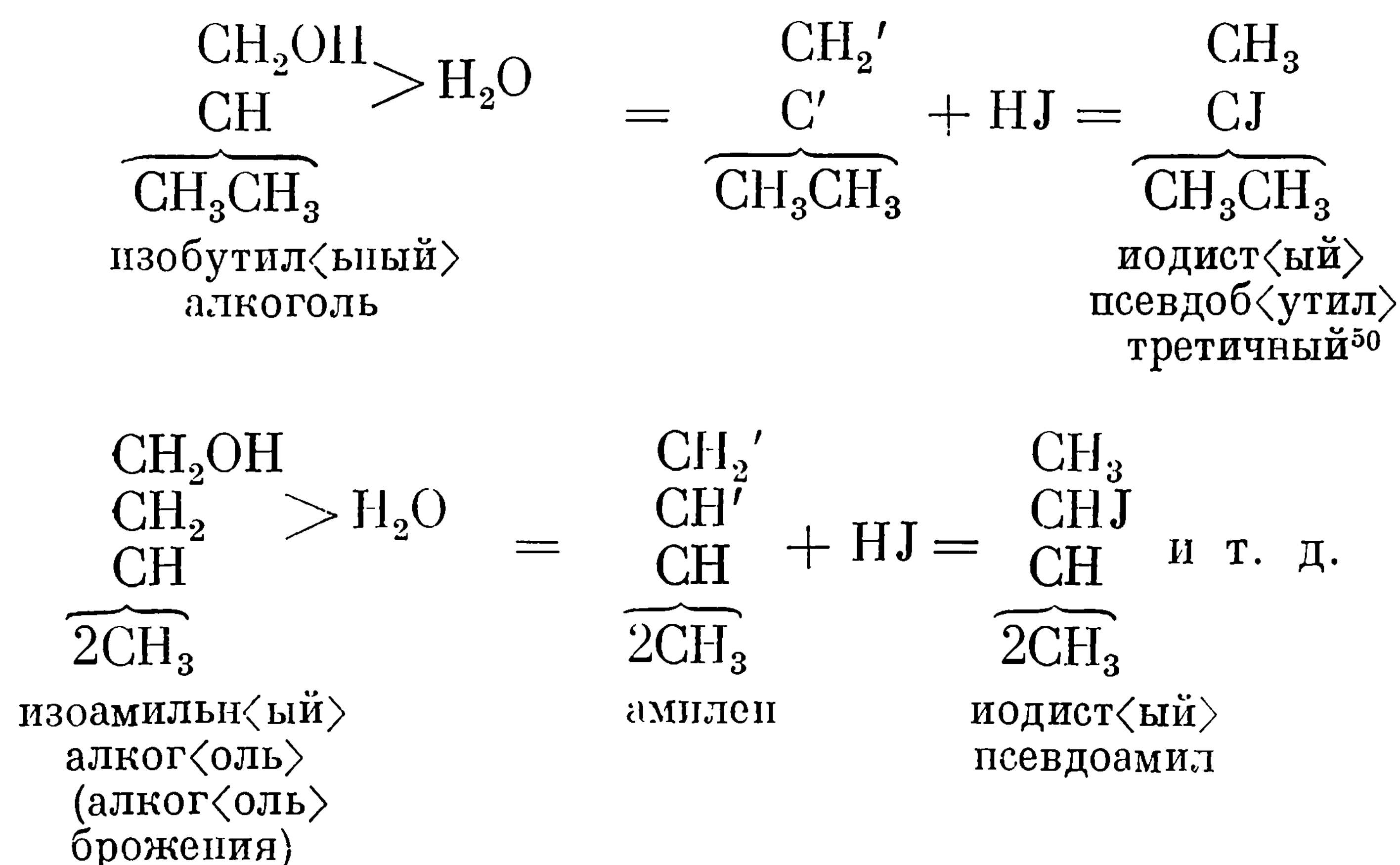
То же повторяется для соляной и бромистоводородной кислот.

Выше было указано, каким образом по строению алкоголя мы можем определить строение происходящего из него непредельного углеводорода, *последнее же правило, подтверждая закон о выделении алкоголями воды, в то же время дает нам возможность a priori определить тот алкоголь, к которому мы можем перейти, присоединяя к непредельному углеводороду галоидоводородную кислоту и замещая потом галоид гидроксилом.*

Выше мы видели, что выделением воды или галоидоводородной кислоты из нормальных алкоголей, а также из изоалкоголей и их галоидных производных, не должны образоваться нормальные углеводороды, настоящие гомологи эфилена $CH_2CH_2...nCH_2$. Применяя только что высказанное правило о порядке присоединения элементов галоидоводородных кислот к таким ненормальным гомологам эфилена, мы приходим к следующему интересному выводу: *непредельные углеводороды, происшедшие из нормальных и изоалкоголей, соединяясь с галоидоводородной кислотой, будут переходить в галоидные производные псевдоалкоголей.* Из положительных фактов, сюда относящихся, мы имеем пока только один: переход амилена в иодистый псевдоамил. Следующие примеры могут служить для пояснения сказанного:





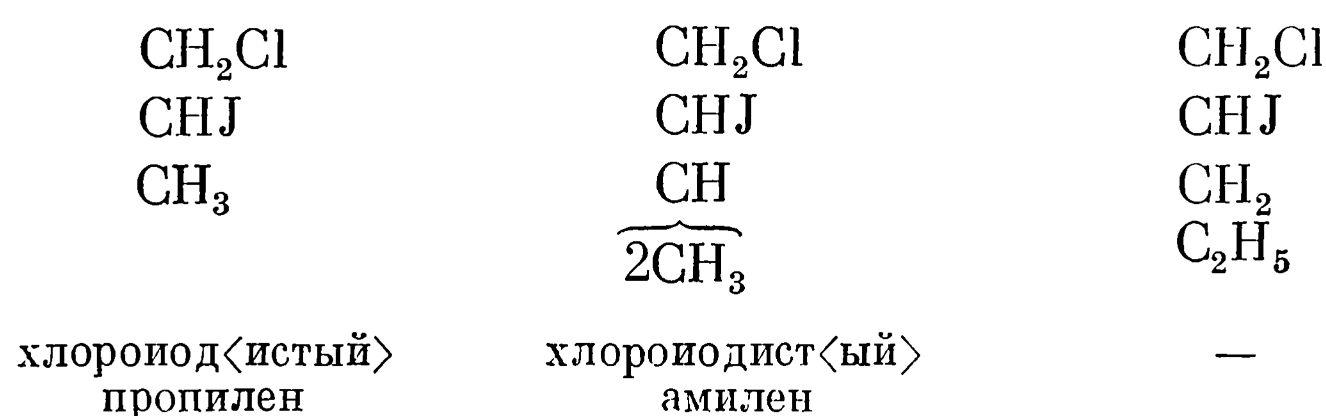


Так как, с другой стороны, все производные псевдоалкоголей, распадаясь, дают тот же непредельный углеводород, из которого они могут быть получены, то, очевидно, можно сказать вообще, что углеводороды C_nH_{2n}, происшедшие общим способом из алкоголей, не могут переходить в первичные алкоголи, присоединяя элементы воды или галоидоводорода. Но этим, однако, не пресекается возможность перехода от ненормальных гомологов эфилена к первичным алкоголям, как покажут нижеследующие соображения.

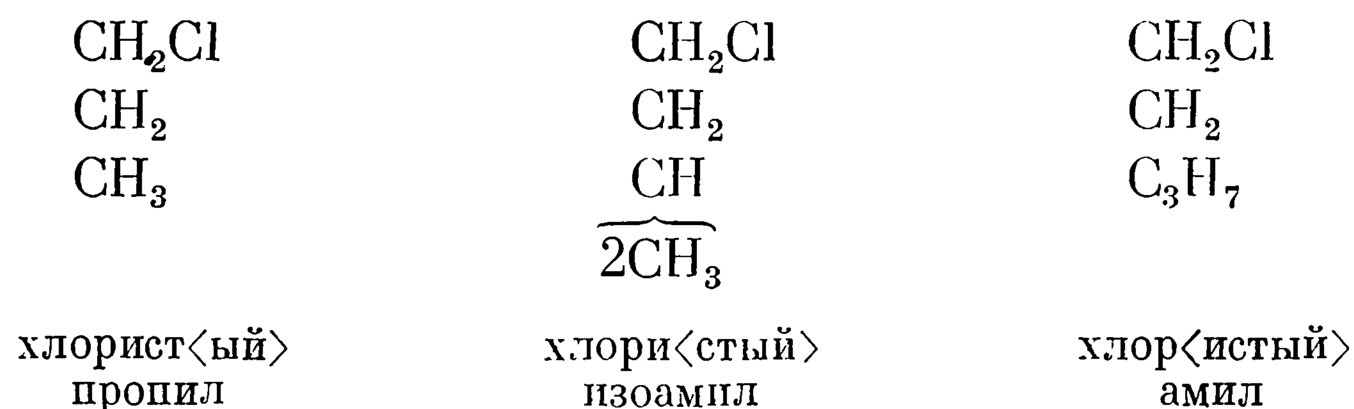
Если вместо галоидоводородной кислоты к несимметрично построенным углеводородам C_nH_{2n} будут присоединяемы различные галоиды, то естественно, что они распределятся между углеродами, смотря по относительной силе сродства каждого из них, к тому или другому углеродному паю. К сожалению, мы не имеем еще опытов в этом направлении, которые могли бы руководить нас при разрешении задачи, как именно происходит распределение галоидов в подобных случаях. Известно соединение пропилена с хлористым иодом* ClJ,

* M. Simpson, Ann. chim., phys., 1862, [3], *65*, 366.

но превращения этого тела почти совсем не исследованы. Чтобы дать понятие о том значении, которое может иметь знание способности различных галоидов соединяться или с более, или с менее гидрогенизированным углеродом, возьмем несколько примеров. Предположим, что иод хлористого иода как более слабый галоид соединяется всегда с менее гидрогенизированным углеродом, тогда для пропилена, двух амиленов и проч. мы получим соединения:

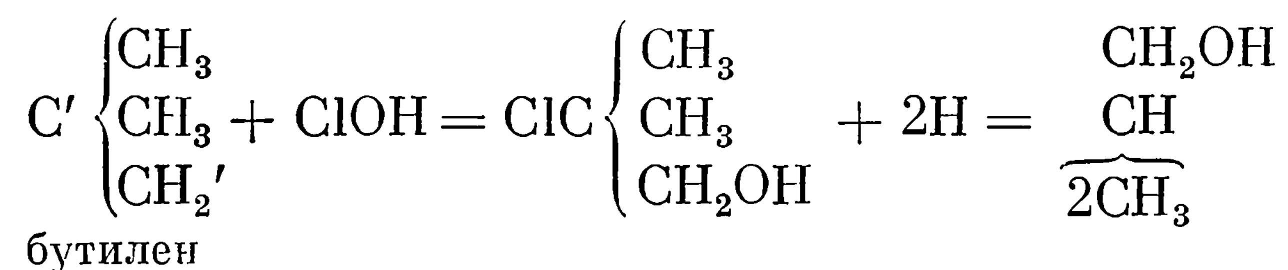


Предположим, далее, что мы нашли возможность заместить иод водородом; тогда получаем хлористые соединения первичных алкогольных радикалов:



Имея подобный несимметричный непредельный углеводород и комбинируя его или с галоидоводородной кислотой, или с хлористым иодом, мы по произволу могли бы переходить от псевдоалкоголей к алкоголям первичным и обратно. Хотя более вероятно, что присоединение будет происходить в порядке, обратном здесь указанному, но разъяснение этого вопроса настолько интересно для общей теории влияния паев, что я намерен заняться его изучением в возможно скором времени.

Если вместо двух галоидов мы возьмем соединение галоида с какою-либо одноатомною группою, то, конечно, распределение их, при соединении, будет тоже подчиняться известному закону. Так, мы можем брать хлорноватистую кислоту, хлористый циан и т. п. Сюда принадлежит весьма интересное наблюдение Бутлерова[51], которому удалось бутилен из третичного алкоголя, соединяя его с хлорноватистой кислотой и затем восстановляя хлоргидрин водородом, получить изобутильный алкоголь. Это показывает, что в данном случае хлор соединяется предпочтительно с углеродом, не содержащим водорода:

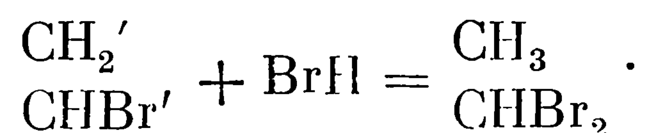


$$\underset{\text{бутилен}}{C'\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2'\end{cases}} + ClOH = ClC\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2OH\end{cases} + 2H = \begin{matrix}CH_2OH\\CH\\\overbrace{2CH_3}\end{matrix}$$

Но опыты, произведенные Бутлеровым[52] в том же направлении над пропиленом, приводят к противоположным результатам, так как окончательным продуктом получается, как кажется, псевдопропильный алкоголь[53]. Следовательно, здесь хлор соединяется с более гидрогенизированным углеродом $\begin{matrix}CH_2Cl\\CHOH\\CH_3\end{matrix}$. Если это подтвердится и над другими углеводородами подобного строения, то другого объяснения тут нельзя дать, как то, что углерод только тогда оказывает предпочтительное сродство к хлору, когда все его связанное сродство занято углеродными эквивалентами. Во всяком случае здесь мы имеем прекрасный пример того влияния, которое оказывает способ связи элементарных атомов на направление химических реакций.

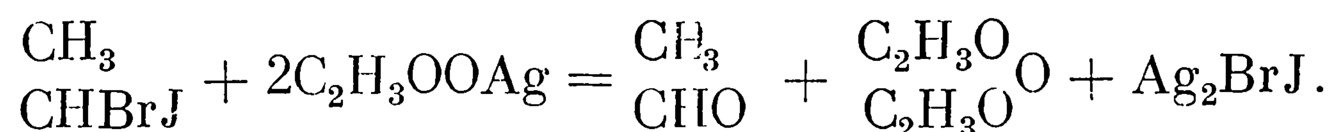
Говоря о выделении элементов галоидоводородной кислоты из состава предельной частицы, я указал, между прочим, на то, что элементы эти берутся от различных атомов углерода, и дал хлористому винилу и охлоренному пропилену формулы $\begin{matrix}CH_2'\\CHCl'\end{matrix}$; $\begin{matrix}CH_2'\\CCl'\\CH_3\end{matrix}$. Известно

что эти и подобные им непредельные соединения способны снова соединяться с элементами галоидоводородной кислоты. Каким же образом в этом случае распределяются присоединяющиеся элементы? Согласно с общими законами влияния галоидов, на которые было уже неоднократно указано, должно полагать, что галоид будет присоединяться к тому именно углероду, который уже соединен с галоидом. Этот вывод из общего правила вполне подтверждается теми экспериментальными данными, которые имеются в настоящее время. Reboul* нашел, что продукт соединения обромленного эфилена (бромистого винила) с бромистоводородной кислотой тожествен не с бромистым эфиленом, а с бромистым обромленным эфилом. Следовательно, присоединение идет таким путем:



$$\begin{matrix} CH_2' \\ CHBr' \end{matrix} + BrH = \begin{matrix} CH_3 \\ CHBr_2 \end{matrix}.$$

То же подтверждают опыты Pfaundler'a**, который желал получить из продукта соединения бромистого винила с иодистоводородной кислотой обромленный алкоголь, но при реакции с уксусным серебром получил альдегид:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHBrJ \end{matrix} + 2C_2H_3OOAg = \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}O + Ag_2BrJ.$$

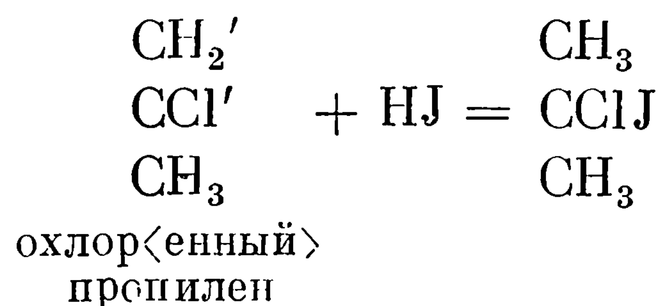
Наконец, недавно опубликованная работа Oppenheim'a***, предпринятая отчасти с подобною же целью, привела его совершенно к другим результатам. Имея в виду получить охлоренный пропильный алкоголь, он действовал соединением охлоренного пропилена с иодистоводородной кислотой на бензойное серебро. Образующийся при этой реакции изомер бензойнокислого пропилена при разложении едкими щелочами дает ацетон. Эта реакция, несомненно, указывает

* Jahresb., *1867*, 570 [54].

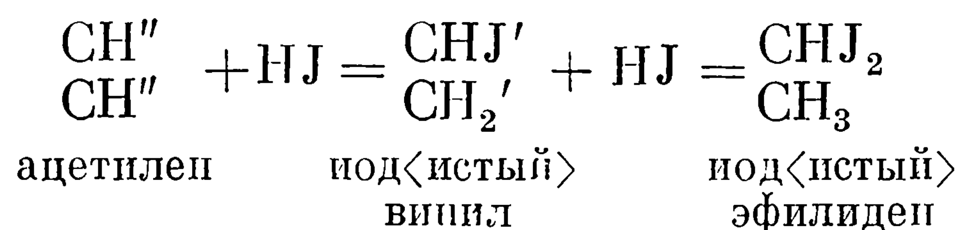
** L. Pfaundler, Bull. Soc. chim., 1865, [2], *3*, 242.

*** A. Oppenheim, Ann., 1868, Supplbd. *6*, 359

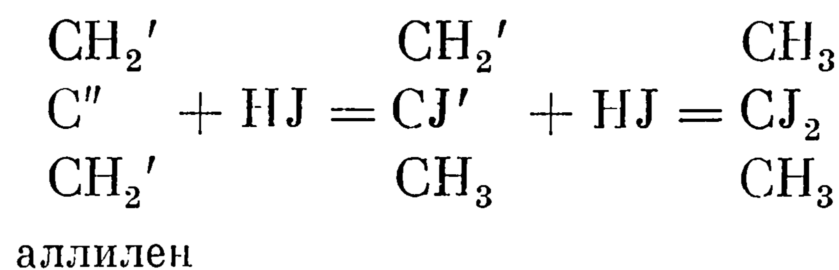
на следующее происхождение хлороиодистого соединения:



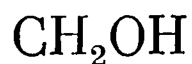
Изомерия продукта соединения ацетилена с двумя частицами иодистоводородной кислоты с иодистым эфиленом показывает, что и в этом случае присоединение галоидоводородной кислоты подчиняется тому же закону:



На том же основании для соответствующих соединений аллилена мы можем принять следующее строение:



Таким образом, мы видим, что в известных случаях те же самые элементы, которые были выделены из частицы, входят снова в состав ее совершенно в другом порядке, и, следовательно, мы получаем возможность, не изменяя элементарного состава, иногда по произволу изменять строение вещества с помощью весьма простых реакций. Положим, например, мы имеем хлоргидрин пропилена



такого состава CHCl и желаем получить из него хлоргидрин

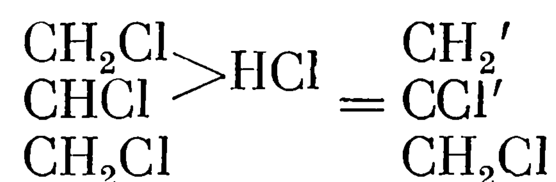



CH_2Cl
$CHOH$. Зная преимущественную способность гидроксила соединять-
CH_3
ся в пропилене этого состава с наименее гидрогенизированным углеродом, стоит только нам первоначальный хлоргидрин превра-

CH_2
тить в окись пропилена CH O и заставить ее соединиться снова с
CH_3

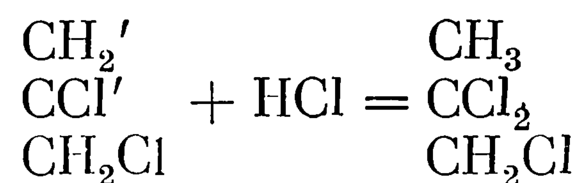
HCl, причем и получим хлоргидрин второй формулы.

Это обстоятельство заставляет подозревать в некоторых случаях изомерию между такими веществами, которые считаются тожественными. Например, трихлоргидрин глицерина, теряя HCl, дает:



$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHCl \\ CH_2Cl \end{matrix} > HCl = \begin{matrix} CH_2' \\ CCl' \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Присоединяя к последнему соединению снова соляную кислоту, должно получить:



$$\begin{matrix} CH_2' \\ CCl' \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_3 \\ CCl_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

вещество, изомерное с первоначальным трихлоргидрином. Между тем Reboul говорит, что при таких реакциях получаются первоначальные тригалоидгидрины. Кроме того, вероятно с помощию этой реакции можно будет объяснить некоторые превращения изомерных веществ одного в другое, обозначаемые выражением: молекулярное перемещение атомов (molekulare Umlagerung). Явление это до сих пор не получило никакого объяснения. Мне кажется, все подобные превращения распадаются на две отдельные группы. Одна из них заключает в себе такие, которые происходят вследствие обменных разложений между элементами, находящимися в частице, и эти-то явления собственно и могут быть названы молекулярными превращениями. Другая же группа превращений есть не что иное, как результат двух последовательных реакций разложения и соединения в направлении, только что указанном [55].

Этим я заканчиваю те обобщения, которые относятся к вопросу о влиянии паев, имея в виду впоследствии развивать их далее. Я вполне понимаю, что коснулся здесь только весьма незначительной части принадлежащих сюда явлений. В полном объеме они должны заключать в себе разбор всех комбинаций, к каким только способны все элементарные вещества, при всех возможных условиях образования химических соединений. Такой труд был бы не по силам одному, да и невозможен в настоящее время при том незначительном запасе фактов, которым мы можем располагать. Указывая некоторые возможные, по моему мнению, обобщения, я ограничивался только немногими примерами, где они могут быть применяемы в различных частных случаях. Но я позволяю себе думать, что главная мысль достаточно разъяснена для того, чтобы можно было проводить ее далее и прилагать к другим случаям, о которых здесь не упомянуто.

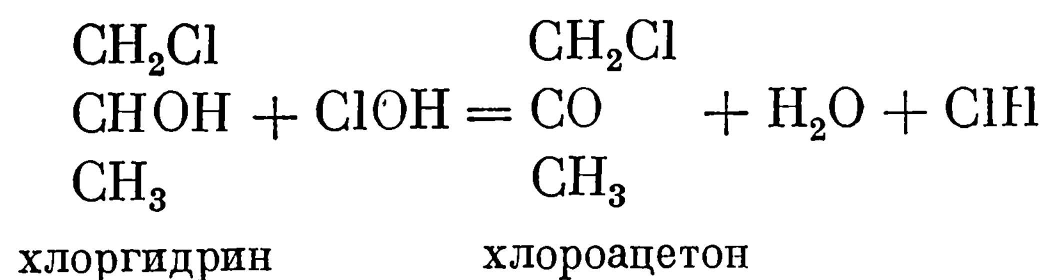
ПРИЛОЖЕНИЕ

Я сообщаю здесь вкратце два исследования, которые не могли занять свое место в первой главе, потому что не были вполне закончены ко времени ее печатания.

Охлоренный ацетон

Описывая приготовление хлоргидрина пропилена[56], я упомянул об образовании маслообразного продукта, отличающегося едким запахом. Последующие опыты показали, что его образуется более в том случае, если берется более хлорноватистой кислоты или раствор ее приготовляется концентрированнее. Ближайшее знакомство с маслообразным продуктом показало, что это есть главным образом смесь, состоящая из хлористого пропилена, моноохлоренного ацетона, а также различных продуктов высшего охлорения пропилена и ацетона. Моноохлоренный ацетон, по всей вероятности,

происходит здесь вследствие окисляющего действия избытка хлорноватистой кислоты на образовавшийся уже хлоргидрин:



$$\begin{matrix} CH_2Cl & & CH_2Cl & \\ CHOH + ClOH = & & CO & + H_2O + ClH \\ CH_3 & & CH_3 & \end{matrix}$$

хлоргидрин — хлороацетон

Чтобы поверить это предположение опытом, я окислял совершенно чистый хлоргидрин смесью серной кислоты с двухромокислым кали. Реакция начинается при слабом нагревании и совершается весьма быстро, так что этот опыт может с удобством служить для лекции. Образовавшийся охлоренный ацетон находится наверху зеленого раствора хромовой соли в виде бесцветного слоя. Полученный мною охлоренный ацетон тожествен по свойствам с тем, который образуется при действии хлора на ацетон. Он представляет трудно растворимую в воде маслянистую жидкость, обладающую в высшей степени едким запахом, вызывающим слезы. Он тяжелее воды; кипит около 118° и образует с двусернистокислым натром соединение, кристаллизующееся в призмах. Охлоренный ацетон не может быть получен сполна из этого кристаллического соединения, потому что он разлагается при нагревании не только с углекислыми, но даже с сернистокислыми щелочами, и при перегонке водного раствора кристаллического соединения удается получить только незначительную его часть. Эта способность выделять хлор с особенной легкостью весьма замечательна и поведет, может быть, к интересным двойным разложениям.

Происхождение охлоренного ацетона из хлоргидрина указывает на возможность получения других охлоренных кетонов из гомологов пропилена, имеющих строение $\begin{matrix} CH_2' \\ CH' \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}$. Так, амилен, по всей вероятности, даст кетон хлоромефил-псевдопропильный $\begin{matrix} CH_2Cl \\ CO \\ Ps.pr. \end{matrix}$.

Дихлоргидрин глицерина $\begin{matrix}CH_2Cl\\CHOH\\CH_2Cl\end{matrix}$ при окислении даст дихлороацетон, изомерный с дихлороацетоном, полученным прямым замещением.

Происхождение охлоренного ацетона из хлоргидрина подтверждает еще раз принятую для последнего формулу, и, таким образом, строение полученной мною β-параоксибутириновой кислоты,

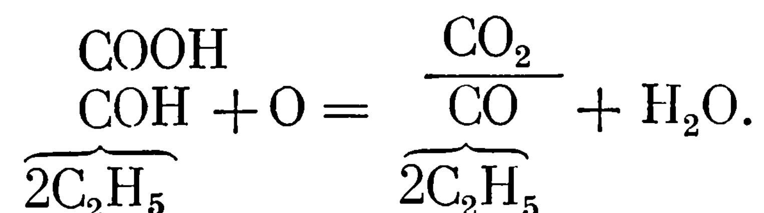
несомненно, $\begin{matrix}COOH\\CH_2\\CHOH\\CH_3\end{matrix}$.

Окисление диэфилощавелевой кислоты (параоксиизокапроновой)[57]

Для того чтобы проверить опытом высказанный мною выше закон окисления параоксиизокислот, я счел нужным подвергнуть окислению, кроме параоксиизобутириновой кислоты, еще одну из оксикислот того же ряда и выбрал для этого диэфилощавелевую кислоту.

Диэфилощавелевая кислота была приготовлена по способу Франкланда, и к водному раствору ее прибавлено соответствующее количество двухромокислого кали. При прибавлении разведенной серной кислоты тотчас происходило окисление и диэфил-кетон отгонялся по мере его образования. Полученный водный дистиллят содержал весь кетон, частию в нерастворенном виде. Для возвышения точки кипения воды раствор насыщен был глауберовой солью и снова перегонялся. При этом вначале переходит почти чистый кетон. После высушивания сплавленным поташом жидкость перегонялась без остатка между 101 и 104°. Анализ вещества с точкой кипения 102—104° дал совершенно удовлетворительный результат. Полученный мною диэфил-кетон образует с двусернистокислым натром игольчатые кристаллы, разлагающиеся при нагревании их водного раствора с выделением кетона.

Сравнение прочих его свойств со свойствами диэфил-кетона, приготовленного синтетически, вполне подтвердило тожество обоих кетонов. Так как и здесь, подобно окислению параоксиизобутириновой кислоты, замечалось выделение CO_2, то реакция, несомненно, выразится следующим уравнением:



$$\begin{matrix} COOH \\ COH \\ \overbrace{2C_2H_5} \end{matrix} + O = \begin{matrix} \underline{CO_2} \\ CO \\ \overbrace{2C_2H_5} \end{matrix} + H_2O.$$

Принимая во внимание возможность получения по способу Франкланда параоксиизокислот с различными алкогольными радикалами, таким образом представляется возможность посредством окисления их переходить к соответствующим им кетонам. Эта реакция особенно интересна еще в том отношении, что с помощью ее получение кетонов, содержащих псевдоалкогольные радикалы, становится делом довольно легким. По существующим способам трудно было, например, получить дипсевдопропильный кетон, за несуществованием цинк-псевдопропила, между тем как по указанному мною способу его легко приготовить из дипсевдопропилощавелевой кислоты, которая, вероятно, образуется подобно диэфилощавелевой кислоте, если взять вместо иодистого эфила иодистый псевдопропил.



ПРЕВРАЩЕНИЕ ИЗОБУТИЛЬНОГО АЛКОГОЛЯ В ТРЕТИЧНЫЙ ПСЕВДОБУТИЛЬНЫЙ АЛКОГОЛЬ

К вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях [1]

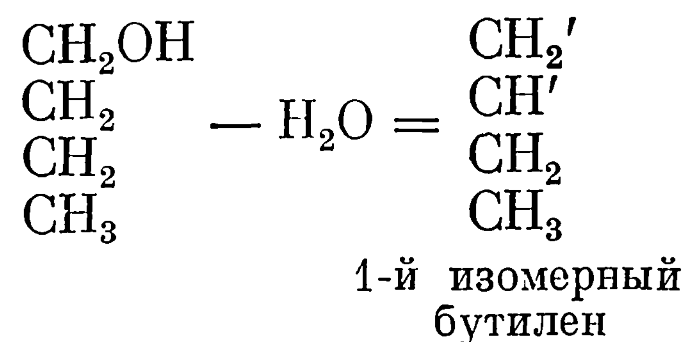
Журнал Русского химического общества, 1869, *1*, 242—247

Мною уже прежде обращено было внимание на то, каким образом проявляется взаимное влияние атомов при выделении воды из состава одноатомных алкоголей или при выделении галоидоводородной кислоты из их галоидангидридов. Общий закон, замечаемый при этих реакциях, я формулировал следующим образом:

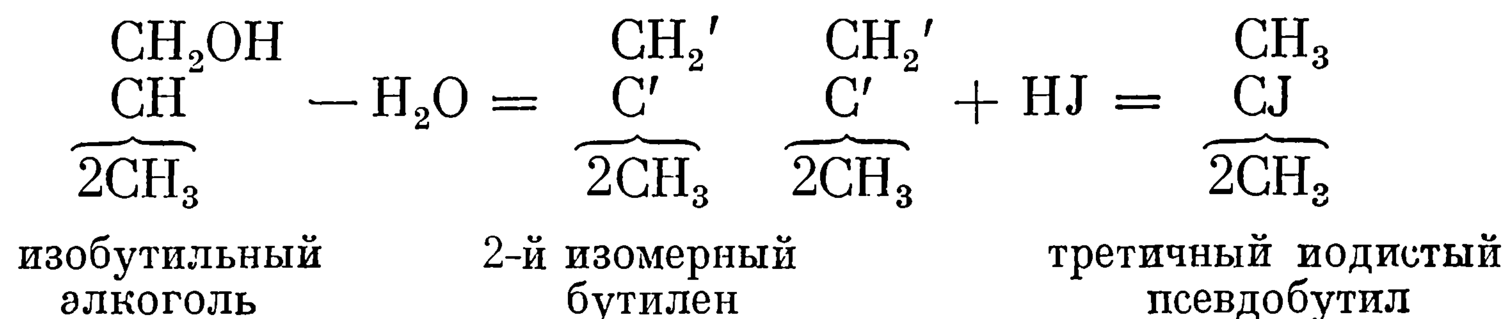
Если алкоголь или его галоидангидрид теряют воду или галоидоводородную кислоту, то в виде воды или кислоты, вместе с гидроксилом (ОН) *или галоидом, всегда уносится водород, принадлежавший углероду, непосредственно связанному с тем атомом углерода, с которым находились в соединении гидроксил или галоид* [2]. С другой стороны, я высказал также, что при обратных реакциях, т. е. при прямых соединениях несимметрично построенных непредельных углеводородов с элементами воды или галоидоводородной кислоты, последние распределяются таким образом, что *гидроксил или галоид присоединяются всегда к наименее гидрогенизированному углероду**. Прямой вывод из этих двух положений будет тот, что *отнятием* воды от *нормального* алкоголя, содержащего более трех паев углерода, мы не можем получить *нормальный* гомолог этилена nCH_2, а последовательным отнятием и присоединением воды от первичных алкоголей вообще можно

* См. «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», стр. 96. Ученые записки Казанского университета, 1869 [3].

перейти к псевдоалкоголям вторичным или третичным. Таким образом, нормальный бутильный алкоголь должен дать изомер нормального бутилена $4CH_2$:



Присоединяя же к этому бутилену иодоводород, мы должны получить иодангидрид вторичного псевдобутильного алкоголя де-Люиня $\begin{matrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$. Подобным же образом изобутильный алкоголь должен перейти в третичный алкоголь Бутлерова:



По трудности получения нормального алкоголя я взял для исследования в сказанном направлении изобутильный алкоголь (алкоголь брожения). Для исследования был употреблен алкоголь, который после многократных дробных перегонок кипел при 105—110°. Иодангидрид, приготовленный из этого алкоголя, в свой черед был подвергнут нескольким дробным перегонкам и собраны отдельно части 1-я от 115 до 118° и 2-я от 118 до 123°. Определение иода в продукте от 118 до 123° дало 67,7% иода; формула C_4H_9J требует 69,02%. Следовательно, эта часть содержала небольшую примесь йодистого амила. Но превращения этих иодюров в третичный алкоголь показали, что оба дистиллята главным образом состояли из C_4H_9J.

Так как Бутлеров показал, что бутилен, полученный им из третичного алкоголя, $\underbrace{\begin{matrix} CH_2' \\ CH' \end{matrix}}_{2CH_3}$, соединяясь с HJ, дает иодангидрид третичного же алкоголя [4], то приготовленный мною бутилен, посредством разложения иодистого изобутила крепким алкогольным раствором едкого кали, был, без особого предварительного исследования, прямо переведен в иодангидрид посредством взбалтывания с дымящейся иодоводородной кислотой. При этом тотчас замечается образование маслообразного продукта, вообще же соединение происходит так легко, что достаточно нескольких десятков взбалтываний, чтобы произвести полное поглощение газа. Полученный иодюр перегонялся почти без разложения при 98—100°, если для его приготовления употреблялся иодистый изобутил с точкой кипения 115—118°; та же часть последнего, которая кипела 118—123°, дала иодюр, кипевший 98—101°. Обе части иодюра обрабатывались отдельно свежеосажденной окисью серебра, в присутствии воды; при этом тотчас происходило образование AgJ и жидкость получала сильный камфарный запах, свойственный третичному алкоголю. Выделенный из водного раствора алкоголь высушивался сплавленным поташом. При перегонке на металлическом натрии обе порции имели почти одинаковую точку кипения 81—82°, 82—83°; при этом последняя, которая получена была из иодюра, кипевшего 115—118°, тотчас застывала в охлажденном приемнике в кристаллическую массу; другую же часть третичного алкоголя мне не удалось получить в кристаллическом виде, что, вероятно, зависело от незначительной примеси постороннего вещества.

Точки кипения иодангидрида и алкоголя, а также характеристический запах последнего и способность кристаллизоваться при небольшом охлаждении показывают, несомненно, что я имел дело с третичным псевдобутильным алкоголем[5].

Таким образом, сообщенные результаты вполне подтверждают высказанные мною выше соображения.

Казань, октябрь 1869 г.

ОБ УГЛЕВОДОРОДЕ C_7H_{14} И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯХ[1]

Журнал Русского химического общества, 1871, *3*, 206—212

В своей статье об оксиизокаприловой кислоте * я упомянул о том, что при нагревании в запаянных трубках с водою она дает углеводород. Теперь я хочу сообщить дальнейшие, сделанные мною в этом направлении исследования.

Очищенной кристаллизациею кислоты бралось на каждую трубку столько, что налитая затем вода, подкисленная несколькими каплями серной кислоты, могла растворить при кипении только не более трети всей кислоты. Запаянные трубки нагревались около 12 часов до 180°, затем охлаждались настолько, что вода в них замерзала, открывались и, по выходе газа снова запаянные, нагревались вторично. После 30-часового нагревания реакция вполне оканчивается и в водяном растворе не содержится более органической кислоты. Полученная легкая, летучая жидкость, по отгонке от воды из водяной бани, высушивалась хлористым кальцием и перегонялась с термометром. Почти вся жидкость перегонялась между 81 и 87°. После нескольких перегонок на металлич⟨еском⟩ натрии жидкость, кроме небольшого остатка, перегонялась от 80 до 84°. Из нее новой перегонкой на натрии получен чистый продукт с точкой кипения 81—83°, который и употреблялся для определения плотности пара. Сырой продукт имеет слабый камфарный запах, что зависит от присутствия в нем псевдогептильного алкоголя.

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1870, *2*, 100.

Металлический натрий не теряет, однако, в нем своей блестящей поверхности, и только при нагревании, по мере того как углеводород отгоняется, растворение натрия, с выделением водорода, усиливается, и такой раствор, по испарении углеводорода, разбавленный водою, дает слой нерастворимой в воде жидкости с сильным камфарным запахом. Так как алкоголь, сильно разведенный углеводородом, трудно реагирует с натрием, то для окончательного его удаления требуются многократные перегонки на металлическом натрии. Чистый углеводород представляет бесцветную, подвижную, легко испаряющуюся жидкость с запахом, сходным с другими летучими углеводородами. Уд⟨ельный⟩ вес его при +14° = 0,6985. Он весьма мало растворим в воде, но легче растворяет в себе воду.

0,1710 г вещества с точкой кипения 82—84° дали 0,5340 CO_2 и 0,2225 H_2O,

что отвечает:	для C_nH_{2n} требуется:
C — 85,20%	C — 85,71%
H — 14,44	H — 14,28

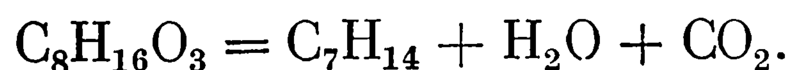
Определение плотности пара по способу Гей-Люссака, для чего было взято 0,5652 г вещества, дало следующие результаты:

Объем пара	219 куб. см
Температ⟨ура⟩ бани	104°
Барометр	771,3 мм
Температ⟨ура⟩ воздуха	9,5°
Разность в уровнях ртути	135 мм

Отсюда находим: 3,2722. Теоретическая плотность пара для формулы C_7H_{14} = 3,3866.

Следовательно, полученный мною углеводород представляет один из изомеров гептилена и, как показывают дальнейшие исследования, один из нескольких теоретически возможных *псевдогептиленов*, почему я и удерживаю за ним последнее название. Исследование водяной жидкости показало, что она, кроме серной кислоты, содержит небольшое количество псевдогептильного алкоголя и углеводорода. Выделяющийся при реакции газ состоит из паров углеводорода и

угольной кислоты. Таким образом, распадение оксиизокаприловой кислоты происходит по уравнению:



$$C_8H_{16}O_3 = C_7H_{14} + H_2O + CO_2.$$

Что касается до псевдогептильного алкоголя, постоянно сопровождающего углеводород, то он здесь, может быть, составляет или первичный продукт распадения оксикислоты, или же образуется из C_7H_{14} с помощью серной кислоты и воды.

До сих пор случаи распадения при подобных условиях известны были только между ароматическими кислотами; пример оксиизокаприловой кислоты доказывает возможность их также и для жирных кислот, и я имею некоторое основание предполагать, что указанное мною распадение оксиизокапроновой кислоты (диэфилощавелевой) на эфилокротоновую кислоту и воду * сопровождается также образованием алкоголя или углеводорода.

Псевдогептилен соединяется легко с бромом с выделением бромоводорода, а также и с галоидоводородными кислотами. Мною исследованы ближе только соединения его с HJ и HBr. Из них первое образуется особенно легко. Пропуская газообразные кислоты в углеводород до насыщения и промывая продукт водою и слабым раствором соды, получаем тяжелые жидкости, разлагающиеся при перегонке. После сушки хлористым кальцием в *иодистом псевдогептиле* найдено 55,75% J; требуется 56,19%.

Бромистый псевдогептил оказался менее чистым. В нем найдено 43,21% Br вместо 44,69%, требуемых теорией.

Псевдогептильный алкоголь. Для получения его я первоначально употреблял нагревание бромистого псевдогептила с водою, но, даже изменяя различным образом условия реакции, мне не удалось достигнуть хороших результатов. Бромистое соединение реагирует очень легко с водою при 100°. Достаточно нескольких часов нагревания в запаянных трубках, чтобы тяжелое масло превратилось

---

* Труды Второго съезда русских естествоиспытателей по отделу химии, М., 1870, стр. 12.

в легкое, но в нем содержится сравнительно небольшое количество алкоголя, главный же продукт есть C_7H_{14}, к которому примешивается еще часть неразложившегося бромюра. Масло закипает при 85°, и бо́льшая часть его переходит до 100°. Остаток содержит бром. Начиная нагревание с 70° и постепенно доводя его до 130°, я получил те же результаты. Еще менее удачны были опыты превращения C_7H_{14} в алкоголь с помощью серной кислоты. Серная кислота, начиная с самой концентрированной до разбавленной двумя объемами воды, действует только полимеризующим образом. Только в некоторых случаях удавалось получить намеки на алкоголь. Прибавление углеводорода всегда производилось небольшими частями к охлажденной кислоте. По разбавлении водой и отделении от легкого масла, при перегонке получался иногда дистиллят с запахом камфары. Часть, не растворившаяся в серной кислоте, после перегонки на натрии закипала при 160°, и термометр постоянно возвышался до 360°. В этих пределах перешло около $^4/_5$ всей жидкости. Оставшаяся в колбе бурая густая жидкость имела неприятный запах нефтяного дегтя. Перегон при фракционировке не дал продукта с постоянной точкой кипения. Все это указывает, что здесь образуется целый ряд полимеров.

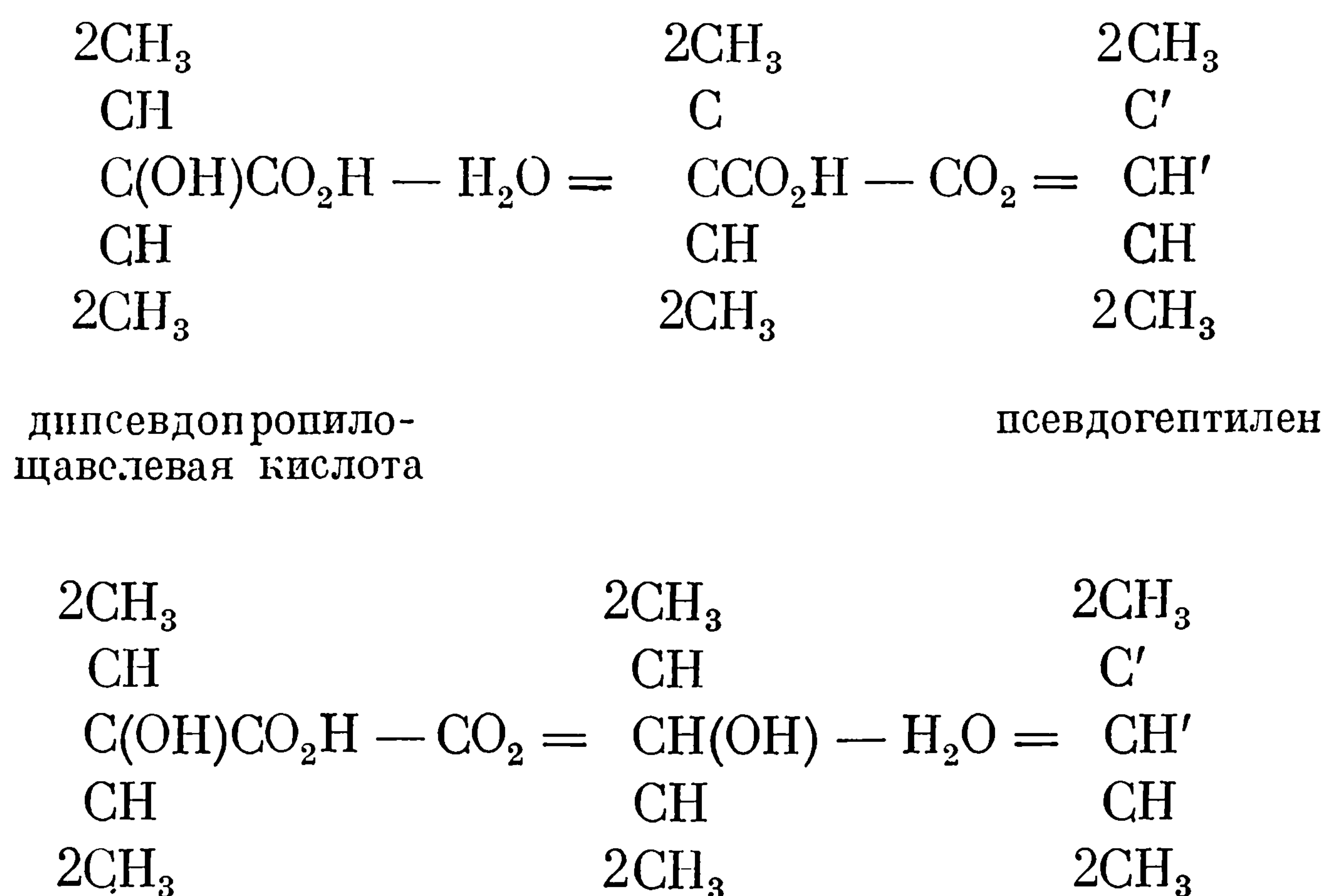
Лучший из испытанных способов получения алкоголя состоит в действии иодистого псевдогептила на влажную окись серебра. К свежеосажденной окиси приливался понемногу иодюр, и смесь взбалтывалась на холоду. По окончании реакции, при перегонке с водою, алкоголь получался в виде легкого масла. Высушенный поташом продукт закипает около 100°, но бо́льшая часть его переходит около 130°. Повторенной перегонкой можно выделить псевдогептилен, который обыкновенно составляет около трети сырого продукта. После перегонки на натрии алкоголь получен с точкой кипения 123—132°.

0,2792 г вещества дали 0,7375 г CO_2 и 0,347 г H_2O.

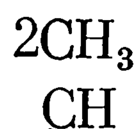
Найдено:	$C_7H_{16}O$ содержит:
C — 72,02%	C — 72,41 %
H — 13,79	H — 13,79

Псевдогептильный алкоголь — жидкость легче воды и трудно в ней растворимая. Запах его сильный камфарный, сходный с запахом различных третичных алкоголей. Он не застывает при охлаждении до —20°. При различных реакциях легко распадается на гептилен и воду. Окисление алкоголя не дает кетона, но кислоты с меньшим количеством угля в частице. Собственно говоря, мы можем изучать только продукты окисления углеводорода, так как при нагревании алкоголя с окисляющей смесью он тотчас распадается на гептилен и воду. Желая иметь некоторые данные для суждения о строении алкоголя, я подвергал его окислению, имея в виду, что и здесь, подобно тому как это известно для амилен-гидрата и амилена, продукты окисления углеводорода будут одинаковы с продуктами окисления алкоголя. Однако углеводород, вследствие своей летучести и нерастворимости в воде, окисляется чрезвычайно трудно. После двухдневного нагревания 1,5 г алкоголя с раствором 3,5 г хромовой соли и соответствующим количеством серной кислоты в запаянной трубке в водяной бане значительная часть его осталась неокисленной. Чтобы увеличить окисляющую поверхность, трубка нагревалась еще 12 часов в горизонтальном положении при 100°, но и этим путем не достигнуто полного окисления. Так как несомненно, что окисляющая смесь при таких условиях действовала на образовавшиеся уже кислоты, то доведение реакции до полного окисления углеводорода могло повредить чистоте первоначальных продуктов. Вследствие таких соображений жидкость с остатком углеводорода подвергнута была отгонке. Кислый дистиллят превращен в баритовую соль и осажден азотнокисл⟨ым⟩ серебром. Осадок серебряной соли при кипячении с водою отчасти разлагается, выделяя металлическое серебро. По испарении раствора получилась аморфная соль, содержавшая 60,5% Ag. Очевидно, я имел смесь различных кислот. Серебро было определено в виде хлористого, а потому я воспользовался кислотами и перевел их в известковую соль. Получились выветривающиеся призматические кристаллы. Крепкий раствор соли с соляной кислотой выделял маслянистые капли с явственным запахом высшей кислоты.

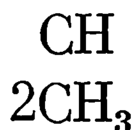
Обращаясь теперь к вопросу о формуле конституции алкоголя, можно, на основании только что сказанного о его окислении, с значительной вероятностью утверждать, что он принадлежит к разряду псевдоалкоголей третичных; строение же его радикала находится в зависимости от строения псевдогептилена, т. е. от способа происхождения его из оксикислоты. Аналогия строения оксиизокаприловой кислоты с диэфилощавелевой кислотой, которая, при условиях образования псевдогептилена, дает главным образом эфилокротоновую кислоту, говорит в пользу того, что и дипсевдопропилощавелевая кислота распадается подобным же образом, т. е. первоначально теряет воду. Но, с другой стороны, присутствие между продуктами разложения гептильного алкоголя намекает на первоначальное выделение угольного ангидрида. Впрочем, оба предположения приводят к одинаковой формуле гептилена, как видно из уравнений:



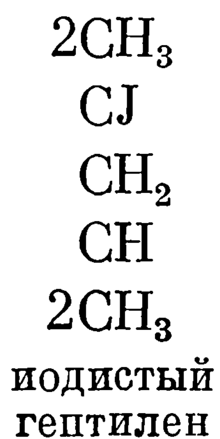
При этом формулировании принят за основание закон выделения элементов воды двумя соседними углеродами и вытекающий отсюда закон двойной связи углеродных атомов[2]. Допуская противуположный взгляд, тот же порядок выделения H_2O и CO_2


$2CH_3$
CH

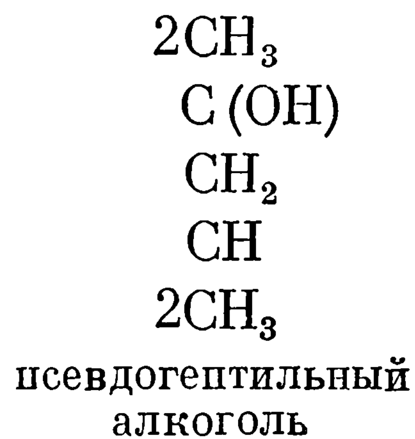
приводит к формуле C″ , но в таком случае алкоголь из этого угле-


CH
$2CH_3$

водорода должен бы принадлежать в разряду вторичных и переходить при окислении в кетон. Таким образом, наиболее вероятная формула псевдогептилена будет первая из вышеприведенных, и, следуя общему закону присоединения галоидоводородных кислот, его иодгидрат и алкоголь будут:


$2CH_3$
CJ
CH_2
CH
$2CH_3$

иодистый гептилен


$2CH_3$
C (OH)
CH_2
CH
$2CH_3$

псевдогептильный алкоголь

Между всеми известными до настоящего времени углеводородами C_7H_{14} псевдогептилен более всего представляет сходства с гептиленом Вюрца, полученным вместе с другими углеводородами рядов C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n}, при нагревании амильного алкоголя с хлористым цинком*. Вюрц дает своему гептилену точку кипения 80—85°. Если справедлива принятая мною формула псевдогептилена[3], то тождество его с углеводородом из амильного алкоголя становится весьма вероятным и понятным.

Марта 30 1871 г.



* A. Wurtz, Bull. Soc. chim., *1863*, 300.

ДВЕ ВСТУПИТЕЛЬНЫЕ ЛЕКЦИИ, ЧИТАННЫЕ В НОВОРОССИЙСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ 16 и 17 марта 1872 года [1]

Записки Новороссийского университета (Одесса), 1872, *8*, (2), 91—113

Мм. Гг.

Из всех естественных наук химия в настоящее время преимущественно пользуется поддержкой со стороны правительств всех образованных государств. Новые лаборатории, которые устраиваются теперь в Западной Европе, обширностью своею не многим уступают королевским дворцам и далеко превосходят дворцы великокняжеские. Сообразно с внешним величием устраиваются и внутренние приспособления для педагогических и научных занятий. Не говоря уже об общеобразовательном значении, химия обязана этим вниманием также и тем услугам, которые она оказывает другим отделам естествознания и промышленности. Какой богатый материал дает химия ботаникам, зоологам, физиологам, медикам,— должно быть ближе известно тем, которые пользуются этим материалом. Химик может, однако, сказать, что источник далеко еще не исчерпан; но не мешает, в некоторых случаях, обратить внимание на более рациональную эксплуатацию его. Значение химии для промышленности в общих чертах известно каждому образованному человеку. Я ограничусь только немногими примерами, взятыми из последнего десятилетия. Исследование продуктов сухой перегонки каменного угля привело к открытию анилиновых красок. Таким образом создалась новая отрасль промышленности, в которой обращаются

миллионные капиталы. Чисто научные исследования одного из продуктов каменноугольного дегтя, антрацена, дали возможность искусственного приготовления ализарина. Этим открытием химия возвращает земледелию десятки тысяч десятин, которые употреблялись для разведения марены как материала для добывания ализарина. Подобный же переворот обещает произвести сделанное с небольшим два года тому назад открытие способа получения искусственного индиго.

Из сказанного мною можно бы заключить, что химия преследует главным образом утилитарные цели. Такое заключение было бы слишком поспешно. Напротив, современная химия более и более удаляется от прикладных задач, замыкаясь в сферу чисто научных интересов. Практические результаты составляют для нее побочный продукт. Различные отрасли естествознания, успешное развитие которых часто стоит в прямой зависимости от успехов химии, не предъявляют ей теперь таких требований, которые она может удовлетворить только в ущерб тем целям, которые она преследует в данную минуту. Теперь уже редко приходится слышать упрек от ботаника или физиолога, почему химики не занимаются исследованием пектинных или белковых веществ. Сознание, хотя и неопределенное, настоящих, строго научных задач химии, которые могут расширяться только с известной постепенностью, начинает проникать даже в слабо образованную публику. Какие же цели преследует химия? Чтобы ответить на этот вопрос, я должен просить вас последовать за мною, чтобы заняться разбором химических теорий.

Химия гордится своими успехами в последние десятилетия и гордится по справедливости. В этом отношении, между другими отраслями естествознания, ей принадлежит одно из более почетных мест. Но существенное отличие самого последнего периода развития химии состоит в том, что между представителями этой науки нет одной или двух личностей, резко выдающихся среди других,— личностей, дающих тон или направляющих общее поступательное движение. Современные авторитеты, группирующие около себя большее или меньшее число других химиков, несомненно, оказали важные услуги постановкой и разъяснением некоторых теорети-

ческих вопросов или же разработкой известной группы фактов; но деятельность их распространялась только на отдельные, частные сферы науки. При этом, естественно, каждый из них придавал своим взглядам известный индивидуальный оттенок, что в свою очередь оказывало большее или меньшее влияние на развитие в ту или другую сторону воззрений на общие, основные принципы нашей науки. Степень влияния обусловливалась, конечно, глубиной и шириной высказанной мысли, но нередко, к сожалению, зависела единственно от авторитетности высказавшего ее лица. Одним словом, я хочу сказать, что химия не обладает в настоящее время таким обобщающим передовым деятелем, каким владеют, например, биологические науки в лице Дарвина, какими отчасти были для химии двадцать лет тому назад Лоран и Жерар.

Несомненно, что такая, до некоторой степени, разрозненность направлений и взглядов имеет свою хорошую сторону. Никакая современная химическая теория, как бы авторитетна она ни была, не имеет права сказать, что она содержит в себе все элементы, развитие которых представляет истинный путь для движения науки вперед. Таким образом, из столкновения различных направлений скорее могла бы, казалось, выясниться истина. К сожалению, если и были столкновения, то недостаточно сильные для того, чтобы очистить науку от различных бесполезных наносов, а иногда и вредных элементов. Остатки прежних воззрений и ни на чем не основанные новые взгляды живут совершенно мирно рядом, несмотря на диаметральную противоположность их оснований. Очевидно, химия переживает переходную эпоху.

Такое положение дел представляет, однако, довольно значительные трудности, если хочешь представить в кратком очерке ясную и возможно полную картину современного положения науки, как бы желал это сделать я. Невыгодность моего положения увеличивается еще и тем, что по самой сущности вопросов, занимающих химию, нет возможности изложить их в общедоступной форме. Я мог бы, конечно, гораздо более распространиться об услугах, оказанных химией другим естественным наукам, а в особенности о влиянии ее

на развитие промышленности, и таким образом занять вас более легкой, общедоступной беседой. Но я уже сказал, что это предметы посторонние для химии как науки. Вот почему я решаюсь остаться на научной почве, рискуя, быть может, показаться для некоторых не совсем ясным. Я постараюсь изложить пред вами главные направления, по которым идет в настоящее время разработка теоретической химии, указать на наиболее интересующие ее вопросы. Постараюсь также при этом остаться по возможности объективным, т. е. позволю себе критическую оценку настолько, насколько это необходимо для более ясного понимания взаимных отношений различных теоретических представлений и большей или меньшей их научной важности.

Современные химические теории во многом существенном представляют только дальнейшее развитие учения Жерара. Поэтому, излагая их, трудно пройти совершенным молчанием реформу, произведенную этим ученым в сороковых и начале пятидесятых годов. Отбросив все шаткое, не основанное на достаточном количестве фактических сведений, как того требует метод разработки общий всем точным наукам, Жерар избавил, таким образом, химию от многих нередко произвольных гипотез, загромождавших путь для рационального исследования. Прежде чем рассуждать о конституции какого-либо химического соединения, т. е. о способе распределения, о группировке элементарных атомов, он считал необходимым первоначально определить количество этих атомов в соединениях, установить химические и физические признаки той величины, которую он назвал химическим индивидуумом, химической частицей. Ближайшим следствием такой постановки вопроса было изменение частичных формул целых групп химических соединений. Сравнивая затем химические превращения различных соединений, Жерар нашел возможность соединить их в небольшое число групп таким образом, что для каждой из них являлось прототипом одно из простейших химических соединений. Каждая группа делилась на новые группы, стоявшие между собою в различной близости, смотря по большей или меньшей сходственности их химических превращений,

и в то же время все они, по большинству своих характеристических реакций, являлись более или менее близкими аналогами тому простейшему соединению, превращения которого служили для них типом. Таким образом явились химические типы; таким образом создалась знаменитая частичная и типическая теория. Классификация химических соединений, построенная Жераром на сходственности превращений и на родстве происхождения, была первой рациональной химической классификацией и сохранилась до нашего времени. Расположив химические соединения по гомологическим и генетическим рядам, Жерар не только указал место в системе для большинства известных в то время химических соединений, но, руководствуясь аналогиями превращений, указывал и способы получения тех членов различных групп, которые оставались еще не известными, обрисовывая в то же время в общих чертах их химический характер. Что касается до химических формул, то Жерар отвергал возможность выражать с помощью их расположение атомов внутри частицы, как это делала существовавшая до него конституционная школа Берцелиуса. Для него рациональные формулы были только выражением известного числа химических реакций, которые все совершаются, по его мнению, по одному и тому же типу — по типу двойных разложений; а так как направления двойных разложений для каждого соединения могут быть различны, то и рациональные формулы для одного и того же соединения должны быть тоже различны. Он находил даже совершенно невозможным установить понятие о конституции химических соединений, основываясь только на изучении их реакций; для этого, по его мнению, необходимо более основательное знакомство с молекулярной физикой тел, а эту сторону наших знаний он не считал еще достаточно развитой. Впоследствии эта часть теории Жерара была отброшена; но несмотря на то, что учение о конституции таким образом было на некоторое время остановлено в своем развитии, отрицание конституции имело и свое хорошее влияние. Может быть, в пылу реформаторской деятельности, и притом встречая наиболее сопротивления со стороны конституционистов, Жерар не дал себе труда обдумать всесторонне эту теорию.

При более спокойном отношении к делу его светлый ум, без сомнения, нашел бы в ней некоторое право на существование. Но этим правом слишком злоупотребляли и без достаточных оснований часто строили фантастические формулы, изменяя их совершенно произвольно на основании какой-либо одной реакции. Эти-то злоупотребления, этот произвол и дали сильное оружие в руки Жерара. Теперь, когда одни вовсе отказались от конституционных формул, другие сделались, по крайней мере, осторожнее в своих выводах.

Теория Жерара, несмотря на противодействие тогдашних авторитетов, была скоро принята молодым поколением химиков сначала во Франции, а затем и в Германии. Только один Кольбе решается до сих пор продолжать отрицать ее полезное значение для химии. Развитие ее с этого времени пошло еще более быстрыми шагами, так что еще при жизни Жерара данные им типы оказались недостаточными, чтобы служить образцом для всех химических превращений. Изучение новых реакций, открытие нового рода соединений заставили его принять так называемые сложные типы, а потом явились и смешанные типы. После ранней смерти Жерара дело, начатое им, перешло в несколько рук. Вслед за тем открытие Гофманом полиаминов, многоатомных алкоголей — Вюрцем и Бертело, в связи с предыдущими работами Либиха и Греема над многоосновными кислотами, положили первые начала для появления учения об атомности элементов; ближайшим же поводом к тому служили открытия металлоорганических соединений. Сравнивая соединения некоторых металлов с органическими радикалами, заметили, что во всех случаях такие соединения отвечают пропорциям, в которых металл соединяется с хлором, кислородом и с многими другими элементами. Это обстоятельство заставило внимательнее сравнить пропорции, в которых могут соединяться все вообще элементы как между собою, так и с органическими радикалами. Оказалось, что правильность, замеченная первоначально только для некоторых металлов, повторяется и для всех остальных элементов. Издавна известно было, что число пропорций, в которых элементы образуют простейшие соединения, не бесконечно, напротив, крайне ограниченно. От сопоставления

этих двух наблюдений уже не далеко было до следующего заключения: *каждый элементарный атом обладает определенным количеством химического сродства, которое может быть выражено в известных единицах.* За единицу меры приняли количество сродства одного атома водорода. Известное число таких единиц должно было обозначать атомность каждого элемента. Атомность, следовательно, выражает *высший предел*, в границах которого может проявляться способность элемента к соединению. Далее заметили, что элементы, сходные по свойствам, владеют одинаковым количеством сродства, одинаковою атомностью. Таким образом, оказалось возможным соединить все элементы в небольшое число групп и разделить их на одно-, двухатомные и т. д. до шестиатомных включительно. Эта простота и безыскусственность, возможность группировать элементы в совершенно, повидимому, естественные семейства представляли много привлекательного. Увлечение новыми взглядами будет еще понятнее, если припомнить то отсутствие почти всякой системы, которое господствовало во всех прежних руководствах при описании элементов. Теперь большинство соединений минеральной химии находило себе более или менее рациональное объяснение. Но блестящая пора учения об атомности наступила только после разъяснения вопроса об атомности углерода.

Кроме неорганических соединений, существует еще масса органических веществ, в которых основным элементом является углерод. Атомность этого элемента в его минеральных соединениях — совершенно определенная и обозначается резкими границами, между которыми нет постепенных переходов, а потому и число их не велико. Словом, углерод в этом отношении содержится вполне аналогично другим элементам с атомностью равной четырем. Совершенно иная картина представляется в органических соединениях. Здесь встречаем бесконечное разнообразие пропорций, и возможность усложнения органических частиц, повидимому, не имеет границ. Каким образом объяснить существование органических частиц, представляющих в огромном большинстве случаев скопление многих атомов углерода, водорода и кислорода? Вот вопрос, пред которым до 1858 года

химики отступали с молчанием и который весьма удачным и в то же время блестящим образом разрешил Кекуле. Теория атомности углерода и гипотеза Кекуле о способе постепенного усложнения органических соединений [2] составляют в настоящее время основу всех теоретических спекуляций в органической химии, а отсюда распространяются и на другие ее области. Это обстоятельство заставляет меня сказать несколько слов об относительной твердости тех оснований, на которых она построена.

Всякая гипотеза получает право гражданства в науке, как скоро она удовлетворительно объясняет известное число явлений, которые бы до того времени оставались темными. Чем шире круг захватываемых явлений, тем важнее относительное значение гипотезы. Гипотеза Кекуле, как замечено выше, имеет первостепенное значение, потому что она весьма удовлетворительно объясняла не только все достаточно исследованные в то время случаи усложнения органических соединений, но также и те, которые сделались известными после ее появления. Вероятно, она еще долгое время будет руководить химиков при их выводах о способе связи атомов в углеродистых частицах. В основание ее легли те разнообразные синтетические методы происхождения органических соединений, с помощью которых современная химия, исходя от элементов, может получить вещества весьма сложного состава, —такие вещества, которые прежде приготовлялись физиологическими процессами в лабораториях растительного и животного организма. Весьма существенным для ее быстрого принятия и распространения было также и то обстоятельство, что она очень просто и, так сказать, наглядно объясняла, почему атомность углерода, равная четырем в простейших предельных соединениях, в предельных органических соединениях является, по мере усложнения частицы как бы постепенно уменьшающеюся, приближаясь более и более к двум и никогда, однако, не достигая этой величины. Так, в частице с двумя атомами углерода, например в C_2H_6, атомность его равняется трем единицам; в частицах с тремя атомами углерода C_3H_8 атомность его равна $2^2/_3$; с 7-ю атомами C_7H_{16} —$2^2/_7$; с 12-ю атомами $C_{12}H_{26}$— $2^1/_6$; с 30-ю ⟨атомами⟩ $C_{30}H_{62}$ —$2^1/_{15}$

и т. д. Эти дробные величины противоречили даже самому понятию об атомности элементов, которая должна всегда выражаться целыми числами. Но при всей видимой изменчивости атомности углерода отношение между числом его атомов и числом атомов других элементов частицы сохраняется одинаковым для всех веществ одного гомологичного ряда, как это видно на примере углеводородов: здесь число атомов водорода постоянно равняется двойному числу атомов углерода плюс 2. Все это объясняется очень легко, если принять вместе с Кекуле, что углерод четырехатомен и что при каждом усложнении частицы на один атом углерода теряется две единицы углеродного сродства на взаимную связь самих углеродных атомов. Причина же существования весьма сложных углеродистых соединений лежит (как тогда думали) в индивидуальных свойствах самого углерода. Теперь химики знают, что эта особенность не принадлежит исключительно углероду, но проявляется и у некоторых других элементов. Таким образом, механизм усложнения углеродистых частиц объяснялся, но только в общих чертах. Как распределялась связь между отдельными атомами углерода и других элементов частицы, этот вопрос Кекуле оставлял без ответа, потому что разбирать его значило бы говорить о конституции химических соединений. Строго придерживаясь мнения Жерара, он считал суждения о конституции преждевременными, а следовательно, и не находил возможным выражать группировку атомов химическими формулами. Непосредственным следствием такого взгляда было то, что Кекуле не воспользовался первый плодами своей остроумной гипотезы и вначале явился даже ревностным противником тех химиков, которые имели смелость отбросить традиционные понятия и идти вперед новой дорогой. Новое учение о конституции химических соединений составляет только дальнейшее развитие учения о четырехатомности углерода и общей гипотезы о способе усложнения органических веществ. В основании его лежит теория атомности элементов.

В составе сложного тела элементарные атомы удерживаются силой химического сродства. Различные элементы, кроме различия по качеству, проявляют часто неодинаковое количество силы

химического сродства, что, как мы видели, определяется их атомностью. Мы знаем, что индивидуальные свойства сложного тела зависят не только от различия состава, т. е. от качественного различия элементов, но и от различия количества силы, употребленной каждым элементом для того, чтобы удержаться в общей системе, называемой частицей, и, наконец, от того, каким образом распределяется взаимнодействие химического сродства между различными элементарными атомами. В самом деле, комбинируя различным образом одни и те же элементы, мы можем получить тела одинакового состава, но совершенно различных свойств, так называемые изомеры. Вот ряд посылок, выведенных из прямых наблюдений, которые приводят к убеждению в необходимости изучать, каким образом распределяется взаимнодействие химической силы между отдельными атомами сложного тела, или, другими словами, определить ту связь, которой держится каждый из атомов в составе частицы. Вот в общих чертах те задачи, которые формулировало себе новое учение о конституции. Теория Кекуле, как сказано, объясняла только усложнение углеродистых соединений. Для объяснения существования изомерных тел она прилагала прежние объяснения Берцелиуса; но они были годны только для некоторых случаев. Чтобы иметь возможность объяснить все изомеры, необходимо более углубиться во внутреннее строение частицы. Высказанное сначала робко, в применении к некоторым частным случаям, в начале шестидесятых годов учение о конституции пропагандировалось все с большим успехом по мере того, как увеличивалось число захватываемых им химических соединений. В 1864 году оно было вполне формулировано Бутлеровым [3] и в настоящее время составляет главные теоретические основания как для объяснения тех свойств и изменений вещества, которые называют химическими, так и для определения направления большинства рациональных химических исследований. В отличие от прежних понятий о конституции, новое учение известно под названием теории химического строения.

Справедливость требует заметить, что некоторые черты новой теории были гораздо раньше намечены Кольбе [4], который вообще

во многом держался школы Берцелиуса. Однако упорное отрицание всего добытого теоретической химией с помощью реформы Жерара ставило его в изолированное положение и было причиной того, что некоторые из его идей, заслуживавшие большого внимания, совершенно игнорировались другими химиками.

Теория химического строения, вызванная на свет преимущественно явлением изомерии[5], главным образом обязана своим утверждением и господством в науке изучению изомеров. Теория Кольбе, а тем менее прежние воззрения Берцелиуса не имели каких-либо определенных, достаточно твердых оснований, которые бы могли вполне последовательно развиваться и применяться к каждому отдельному случаю. Таковы именно требования, предъявляемые каждому учению, имеющему претензию на значение общей теории. Заслуга Берцелиуса состоит в том, что он первый дал научное объяснение изомерии, указав на возможность различной группировки атомов как на причину самого явления. Не имея одной общей исходной точки для своих рассуждений, он должен был рассматривать каждое соединение в отдельности, и если мы в его понятиях о конституции различных органических соединений и встречаем иногда весьма верные взгляды и мало противоречия с современными взглядами, то причину этого нужно искать не в теории, а в той сообразительности и глубине взгляда, которыми отличался знаменитый шведский ученый. Но даже он сам, а еще чаще его последователи впадали в совершенно произвольные толкования, что́ и заставило, как сказано выше, Жерара признать за лучшее на время отказаться от учения о конституции. Хотя взгляды Кольбе отличались большей последовательностию, но и он принужден был руководиться только эмпирическими наведениями, а потому часто вступал в явное противоречие с фактами. Совершенно иное видим в теории химического строения. Исходя из немногих положений, она совершенно последовательно может развиваться в применении к отдельным частным случаям. Те же общие положения дают ей возможность предсказывать громадное число новых соединений, существование которых нельзя было предвидеть, руководясь единственно только

аналогиями, как это, например, делала теория Жерара. Направленные в эту сторону исследования в большинстве случаев блестящим образом подтвердили и продолжают подтверждать предсказания теории. Можно сказать, что новая теория представляет необозримое поле для исследований и в то же время часто сама указывает способы для проверки ее выводов. В этом отношении очень важную услугу должно оказать учение о взаимном влиянии атомов в химических соединениях,— влиянии как на свойства отдельных составных частей, так и вообще на свойства соединения, взятого в целом. Хотя учение о взаимном влиянии атомов стоит в тесной связи с теорией строения и служит для нее необходимым дополнением, не следует, однако, заключать, будто бы оно прямо ей подчинено[6]. Теория строения, как бы то ни было, все-таки гипотеза[7]; между тем как учение о взаимном влиянии атомов основано на том наблюдении, что свойства сложного тела обусловливаются характером его составных частей, их количеством и теми соотношениями, в которых они между собою находятся*. Имея в основании такой непреложный факт, учение может развиваться даже и тогда, если теория строения будет свергнута какой-либо новой теорией[8]. Господствующие теоретические представления могут только направлять методы исследования, которые во всяком случае послужат для его развития. Понятно, что теперь, за неимением другой, более совершенной теории, знания наши в этом направлении могут расширяться только вместе с подробным изучением химического строения и свойств возможно большего числа соединений, предсказываемых теорией. Лучше руководиться чем-нибудь, чем идти эмпирическим путем. Чтобы дать понятие, какое значение имеет учение о взаимном влиянии атомов для современной химии, скажу следующее. Теория строения, понимаемая в тесном смысле, есть только схема. Беря элементы с известной атомностью, она указывает только, в каких сочетаниях мы можем себе их представить в химиче-

* Я употребил выражение «соотношение» как более общее. В употребительном теперь слове «связь» подразумевается уже известное представление, которое может быть в сущности ложно.

ских соединениях. Но возможны ли такие соединения в действительности, этот вопрос удовлетворительно разрешится только тогда, когда наши сведения о взаимном влиянии атомов обогатятся достаточным числом наблюдений и общих выводов. Следовательно, это учение придает, так сказать, жизненный элемент мертвой теории. Понятно, что здесь движение вперед может идти только медленным путем. Здесь нет мест для априористических выводов; каждое новое положение, каждый новый закон может быть добыт только из непосредственного наблюдения фактов. В последние годы учение, о котором идет речь, более и более приобретает внимание химиков, и успело уже выработаться несколько общих законов.

Говоря о появлении теории химического строения, я упомянул о том, что Кекуле вначале не принимал участия в ее создании. Вскоре, однако, он выступил с своей известной теорией ароматических соединений. В главных чертах она представляет не что иное, как применение принципов химического строения к группе так называемых ароматических веществ, — веществ, которые характеризуются некоторыми довольно резкими особенностями. Здесь не место для ее критического разбора, так как она представляет только часть целой теории. Нас занимают теперь только общие направления теоретических воззрений на химические процессы.

Мы дошли, наконец, до современного положения химических теорий. Говорю: современного, потому что теория строения начинает уже уходить в прошедшее. Нужно заметить, однако, что она всецело продолжает царствовать у большинства, и то, что я скажу о ней впоследствии, покажется, быть может, для многих святотатством.

Мы видели, каким образом создалось это положение дел постепенным изменением и совершенствованием теории Жерара. Какие же виды химии в будущем, или, может быть, она довольствуется пока теми задачами, которые поставили для разрешения нынешние теории? Уже то обстоятельство, что химия, существующая как наука менее $^3/_4$ столетия, успела пережить столько теорий, может навести на мысль о недолговечности современных учений. Каждая

теория, при самом начале своего появления, непременно содержит уже в себе элементы своего будущего разложения. На первых порах они обыкновенно маскируются, но с течением времени начинают мало-помалу обнаруживаться, и это должно происходить тем скорее, чем искусственнее основания, на которых построена теория. Это справедливо для всех теорий в науках опытных; это же применяется и к теории химического строения в частности.

Мы видели, что теория строения хочет только рассматривать, каким образом распределяется сила химического сродства между отдельными атомами частицы. Говоря о группировке атомов, она отнюдь не желает касаться вопроса об относительном положении атомов в пространстве, занимаемом частицею, как, повидимому, понимал конституцию Берцелиус. Теория говорит только о направлении химического взаимнодействия атомов. Вот почему прежнее выражение «конституция» нашли нужным заменить выражением «химическое строение». В этом нельзя не видеть дани прошлому, которое иногда так сильно держится в нас, что без особенных усилий мы не можем от него избавиться. Теория вышла из рук учеников школы Жерара; совершенно понятно, что на ней мы встречаем отпечаток следов идей Жерара. Трудно, однако, себе представить, чтобы между химическим взаимнодействием и физическим положением атомов в частице не существовало прямых, определенных соотношений. При существующих понятиях о действии химического сродства мы не можем, например, представить себе химическое действие одного атома на другой сквозь третий атом. Существуют, наконец, некоторые обстоятельства, некоторые факты, которые весьма сильно говорят в пользу существования таких соотношений. Каковы эти соотношения, мы теперь сказать не можем; но это — один из ближайших очередных вопросов, который должен быть разрешен так или иначе. Отрекаться от него, как то делает теория строения, невозможно. Эта неестественность постановки принципов теории почувствовалась прежде других. Хотя, как сказано, принципы химического строения принимаются большинством во всей их чистоте, но это только повидимому. Уже теперь можно ясно заметить у некоторых

проявление наклонности, помимо их воли, рассматривать строение соединений в смысле широких представлений Берцелиуса. Резче всего это замечается в теории строения ароматических веществ. Она, например, понятна только тогда, когда допустим как несомненный факт, что существует пропорциональность между *атомностью* элементов и *величиной* их атомов, и притом примем, что реакции обусловливаются относительным *расположением* атомов в частице [9]. Из сказанного очевидно, что эта сторона теории строения должна быть изменена. Теперь посмотрим, насколько она удовлетворяет другие области химических явлений.

В химии, как в Северной Америке, есть свои штаты и свои территории; разница только в том, что там, по мере увеличения народонаселения в территориях, на них распространяется общее законодательство штатов; в науке же нередко умножение фактических сведений в территориях заставляет подвергать коренным реформам основные законы штатов. Как ни велика область явлений, на которые распространяются ныне химические теории, она, однако, составляет лишь небольшую часть того обширного пространства, на котором совершаются все многоразличные проявления химизма.

Мы знаем уже, что теория строения основана на учении об атомности элементов. Посмотрим ближе, какова сфера явлений, обнимаемых этим учением. С давнего времени внимание химиков занимали преимущественно те соединения в *определенных пропорциях*, которые отличались особенной устойчивостью; их можно кристаллизовать при различных условиях, или подвергать перегонке, или даже иногда прокаливать при весьма повышенных температурах. При всех таких и тому подобных манипуляциях, вещество остается неизменным или изменяется, повидимому, весьма мало, как полагают, несущественно. Предпочтительное изучение этого рода соединений и привело к учению об атомности, т. е. к убеждению, что элементы способны к соединению в крайне ограниченных размерах. Если так узко ограничить сферу химических явлений, то учение об атомности окажется совершенно верным. Оно будет удовлетворительно объяснять все случаи, если только они не выходят из области, породившей

самое учение. Но рядом с такими фактами, и притом так же давно, известны были другие, которые не входили в тесные рамки условий, определенных для химических соединений. Давно, например, известно, что некоторые вещества могут получаться в кристаллах, которые при более или менее возвышенной температуре выделяют часть содержащегося в них кислорода и водорода в виде воды, а другая часть остается иногда даже после весьма сильного прокаливания. Эти наблюдения не гармонировали с тогдашними понятиями, и потому сочли необходимым различать в кристаллах два вида воды: воду *кристаллизационную* и *конституционную*. Этим хотели сказать, что только последняя вода соединена силой химического сродства, между тем как первая удерживается кристаллообразовательной силой. Несмотря на то, что признак для деления был весьма шаткий, а в скором времени оказался даже совсем несостоятельным, понятие о кристаллизационной воде сохранилось до сих пор в науке. Таким образом, единственно по недостаточности теории, целая масса химических соединений выброшена за борт как излишний балласт. Когда установилось учение об атомности, эта масса еще более увеличилась. Соединения, всеми принимаемые прежде за нормальные, оказались теперь ненормальными потому только, что они не подходили под принятую атомность элементов. С течением времени число таких соединений, однако, настолько увеличилось, что их уже нельзя было более игнорировать. Но вместо того, чтобы сознаться в несостоятельности своей теории, защитники атомности употребили старый прием: отделили их от химических соединений и дали особое название. Несколько лет тому назад Кекуле назвал их *молекулярными*. Сюда, естественно, вошли и все те соединения, в которых прежде принималась кристаллизационная вода. Говорят, что частицы, атомы которых уже потратили все свое химическое сродство, могут иногда соединяться между собою; а так как сродство отдельных атомов частиц уже насыщено, то следует принять, что частицы связываются особой силой — частичной, молекулярной. Но существует множество соединений, которые должно отнести к молекулярным, обладающих, однако, всеми свойствами, характеризующими насто-

ящие химические соединения, например нашатырь, различные произведения псевдоалкоголей и пр. Как согласить эти противоречия и в чем состоит разница между сродством химическим и молекулярным — этого я, конечно, не возьмусь объяснять, тем более что сами приверженцы теории молекулярных соединений до сих пор не дали обстоятельных объяснений. Известно, что многие жидкости смешиваются только в известных количествах, при известных физических условиях, точно так же как твердые тела, при различных температурах, растворяются в воде и в других растворителях — в различных количествах. Притом нередко такие процессы сопровождаются столь же резкими явлениями, которые считаются признаком химических процессов. Очевидно, что все эти явления должны подчиняться каким-нибудь законам, которые остаются пока нам неизвестными. Из всего сказанного ясно, что теория атомности отказывается от объяснения целой весьма обширной группы химических явлений. Я мог бы указать еще несколько таких групп, но не сделаю этого из боязни увлечь вас слишком далеко в дебри химизма, тем более, что эти области еще весьма мало разработаны. Укажу только еще один, по моему мнению, весьма характеристичный признак слабости теории атомности. До сих пор химики не могут придти к соглашению относительно атомности почти половины элементов. Одни говорят, например, что атомность азота и его аналогов равна трем, другие же считают их пятиатомными. Одни принимают серу с ее аналогами за шестиатомные, а другие — за двухатомные элементы. Понятно, какое разноречие должно происходить при суждении о строении веществ, в которые входят эти элементы. Я закончу свои беседы указанием пути, на который, по моему мнению, должна стремиться выбраться химия, без претензии, однако, определить его с некоторой точностью. Всякая подобная попытка была бы преждевременной.

При настоящем направлении физических наук было бы злоупотреблением всякое старание выделять химические явления в строго обособленную группу и проводить резкую границу между ними и явлениями, которые считаются чисто физическими. От одних к другим

существует ряд постепенных, часто едва заметных переходов, и несомненно, что если теплота, свет суть проявления известного рода движения материальных частиц, химизм есть тоже движение. Различие состоит, может быть, только в интенсивности или роде движения. Множество явлений, представляющих в настоящее время отдельные территории в химии, при более обстоятельном знакомстве с ними, по всей вероятности, составят те промежуточные звенья, которые еще теснее свяжут нынешнюю химию с физикой. Нельзя, однако, сказать, чтобы теперь уже делаемы были попытки в этом направлении. У большинства замечается, скорее, нечто противуположное. Я не стеснился высказать мысль о невозможности строгого отделения химических явлений от физических, несмотря на то, что она может показаться слишком банальной. В самом деле, эта фраза повторяется в каждом химическом учебнике, твердится на лекциях, но вслед за тем мы видим самое усиленное старание, чтобы создать обособление химии. Теория молекулярных соединений представляет один из таких примеров. Путь, на котором желательно видеть химию, определяется до некоторой степени сам собою — из того положения, которое предстоит ей занять в ряду физических наук. Он должен состоять, между прочим, в точном наблюдении всех физических явлений, сопровождающих химические процессы, и в определении математической зависимости между ними и химическими свойствами вещества. Определение зависимости химических явлений от температуры, повидимому, теперь уже представляет весьма благодарную почву для исследований. Здесь скорее всего можно надеяться придти к каким-нибудь общим выводам. Словом: должно более обратить внимания на разработку так называемой физической химии. Такое направление встречает в настоящее время некоторые препятствия. Одни из них, впрочем, чисто внешние и легко устранимы. Большинство химиков не владеет в достаточной степени необходимой математической подготовкой. Помочь рациональному развитию науки можно, следовательно, соответственным устройством ее преподавания, сблизив его более, чем это теперь делается, с физикой и математикой. Будем подражать в этом отно-

шении французам, у которых до некоторой степени еще сохранились традиции времен Лавуазье, Бертолле и Гей-Люссака, и предоставим другим идти их эмпирически-спекулятивным путем. В Германии, как известно, химия пошла от аптекарей и горных чиновников. Нынешнее направление ее сохраняет в значительной степени прежний немецко-практический характер. Он, несомненно, имеет громадное значение, и нам в особенности не следует им пренебрегать; но рядом с ним в университетах должно существовать и чисто научное направление, из которого только и может возникнуть химия будущего. Словом: рядом с экспериментальной химией должна создаться математическая химия, подобно тому как существует математическая физика рядом с физикой опытной.



О ЗАКОНАХ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЯМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ[1]

Журнал Русского химического общества, 1876, *8*, 16—29

В своих классических исследованиях над синтезом органических соединений Бертело первый указал, что углеводороды C_nH_{2n} способны прямо присоединять частицу галоидоводородной кислоты, но лишь благодаря исследованиям Вюрца сделалось известным, что образующиеся при этом вещества в большинстве случаев суть только изомеры тех галоидангидридов одноатомных алкоголей[2], которые были тогда известны. Возникшая в то время теория химического строения объясняла вполне удовлетворительно существование этих изомеров. Вскоре число случаев подобного рода значительно умножилось, и мы знаем теперь, что не только все непредельные углеводороды, но и другие непредельные, равно как некоторые предельные частицы могут соединяться с галоидоводородными кислотами; с другой стороны, известно, что не только упомянутые кислоты, но также серная и хлорноватистая кислоты и пр. могут присоединяться как к непредельным, так и к некоторым предельным частицам. Это показывает, что такие реакции свойственны многим веществам. Накопление фактов всегда вызывает потребность их объяснения; является стремление отыскать те законы, которые управляют ходом новых реакций. Теория химического строения объясняла, почему этилен, соединяясь с HJ, дает тот же иодистый этил, который получается из этильного спирта, но она не могла объяснить, почему амилен, происходящий из амильного алкоголя брожения, соединяясь

с HJ, образует иодюр, изомерный с тем, в который непосредственно переходит тот же алкоголь. Подобные реакции не входят в область явлений, захватываемых этой теорией [3]. Задача объяснить причины известного направления этих реакций затруднялась, однако, не только недостаточным числом точных наблюдений, но также и тем обстоятельством, что иногда одна и та же непредельная частица образует с галоидоводородной кислотой то один, то другой изомер или же оба одновременно.

Разбирая большинство исследованных случаев прямого соединения углеводородов, я пришел несколько лет тому назад к заключению, что *при соединении несимметрично построенных углеводородов с галоидоводородными кислотами галоид (электроотрицательный элемент) присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду частицы* (I)*. Это положение принимается ныне, повидимому, большинством химиков. Руководствуясь им, можно не только определить заранее строение галоидного соединения углеводорода C_nH_{2n} или C_nH_{2n-2}, как скоро известна его рациональная формула, но и объяснять некоторые из случаев изомеризации или так называемого молекулярного перемещения атомов. Так, мною указано [5] было, например, превращение иодистого изобутила в иодистый третичный бутил и переход первичного алкоголя в третичный, причем переходным соединением был бутилен $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CCH_2$, который с HJ должен был давать $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CJ$. Бутлеров, одновременно со мной описавший ту же реакцию, основал на этом весьма удобный способ получения третичного бутильного алкоголя [6], и несомненно, что во всех случаях, когда алкоголь произвольного строения может образовать углеводород $\left.\begin{matrix}R'_2\\CH_2\end{matrix}\right\}C$, как в предыдущем случае, или $\left.\begin{matrix}R'_2\\RCH\end{matrix}\right\}C$, как,

* В. В. Марковников, Ann., 1870, *153*, 256 [4].

например, $\left.\begin{matrix}2CH_3\\CH_3CH\end{matrix}\right\}C$, — мы всегда имеем возможность получить с галоидоводородной или серной кислотой производное третичного алкоголя. Очевидно также, что нормальные алкоголи $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, которые переходят в непредельные углеводороды, имеющие постоянно одну формулу $CH_3(CH_2)_nCH = CH_2$, не могут быть снова получены из этих углеводородов посредством реакций прямого присоединения и затем двойного разложения. В этих случаях должны получаться вторичные алкоголи. Например: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH - H_2O = =CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$; $CH_3CH_2CH_2CHCH_2{+}HJ{=}CH_3CH_2CH_2CHJCH_3$, а отсюда с AgOH: $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$. Как на пример объяснения изомеризации можно указать на превращение иодистого изобутила $(CH_3)_2CHCH_2J$ в производное третичного алкоголя при нагревании с уксуснокислым серебром. Подобного же рода процессы, вероятно, имеют место при превращении азотистокислого пропиламина, кипячением с водой, в псевдопропильный алкоголь*.

Относительно распределения элементов хлорноватистой кислоты между различными углеродными паями в случаях присоединения ее к несимметричным непредельным углеводородам мною указано было[7] на невозможность придти к какому-либо положительному заключению в виду известных тогда фактов. Два достаточно исследованные случая такого присоединения приводили к противоположным заключениям. Бутлеров, редуцируя хлоргидрин, приготовленный соединением бутилена $(CH_3)_2C{=}CH_2$ с ClOH, получил изобутильный алкоголь, из чего следует, что формула этого хлоргидрина $(CH_3)_2CClCH_2OH$ и что хлор хлорноватистой кислоты обладает преимущественным сродством к наименее гидрогенизированному углероду сравнительно с группой (HO)! Но почти в то же время Бутлеров нашел, что хлоргидрин пропилена, приготовленный по предыдущему способу, дает при восстановлении псевдопропильный алкоголь. В этом случае наименее гидрогенизированный углерод оказывает предпочтительное сродство гидроксилу. Можно было, однако,

* E. Linnemann, Ann., 1872, *161*, 44.

предполагать, что при обработке хлоргидрина пропилена амальгамой натрия он, под влиянием щелочного раствора, превращается первоначально в окись пропилена, которая и редуцировалась в псевдопропильный алкоголь, хотя бы первоначальный хлоргидрин имел строение $CH_3CHClCH_2(HO)$. Вследствие этих соображений я предпринял исследование продуктов окисления того же хлоргидрина. Полученные мною результаты, публикованные в сокращенной форме в цитированной статье, приводили к тем же заключениям, которые можно было вывести из работы Бутлерова. Вещество, полученное при окислении, по своим физическим свойствам оказалось совершенно сходным с монохлорацетоном [8].

Известны были также несколько случаев присоединения галоидоводородных кислот к непредельным соединениям, содержавшим галоид связанным с одним из углеродов, находящимся в двойной связи. Здесь элементы галоидоводородной кислоты распределялись, повидимому, таким образом, что *электроотрицательный элемент становился к тому углероду, который был уже связан с галоидом* (II) [9]. Например:



$CH_2{=}CHBr + HBr = CH_3CHBr_2$*; $CH_3CCl{=}CH_2 + HJ = CH_3CClJCH_3$**.

В таком положении находился вопрос пять лет тому назад, но с тех пор он не подвинулся вперед значительно. Химия обогатилась множеством новых соединений, чему способствовало современное ее направление, но изучение причин, обусловливающих направление реакций, и разъяснение самого механизма химического процесса занимало сравнительно немногих химиков. Генри***, исследуя продукты присоединения хлорноватистой кислоты к различным аллильным производным, пришел к убеждению в несправедливости моего взгляда на природу тела, образующегося при окислении хлоргидрина пропиленгликола. Он полагает, что в этом случае образуется не монохлорацетон, а изомерный с ним монохлоропропионовый

* E. Reboul, Jahresb., *1867*, 570 [10].

** A. Oppenheim, Ann., 1868, Supplbd. *6*, 359.

*** L. Henry, C. r., 1874, *79*, 1203.

альдегид, и в доказательство приводит результат окисления хлоргидрина азотной кислотой, где, по его мнению, образуется кислота монохлоропропионовая. Отсюда следует, что хлоргидрин, получаемый прямым соединением пропилена с ClOH, имеет формулу $CH_3CHClCH_2OH$. Описанию своей работы Генри предпосылает общий закон, которому подчиняется образование прямых соединений, и думает, что *вообще при соединении непредельной частицы* C_nH_mX *с* YX *наиболее отрицательный элемент или группа последней частицы соединяется всегда с наименее гидрогенизированным углеродом.* Сходство этого закона с положением, формулированным впервые мною, очевидно, хотя оно ускользнуло, повидимому, от внимания автора, знакомого с моей статьей. Разномыслие касается только частностей, а именно: считать ли гидроксил по отношению к хлору за группу более отрицательную, присоединяющуюся всегда к наименее гидрогенизированному углероду, или же наоборот. Я не имею, впрочем, в виду заводить речь только о первенстве в этом теоретическом вопросе, который тем не менее считаю довольно важным для будущей динамической теории химии; я желаю главным образом воспользоваться настоящим случаем, чтобы указать на то, что мое второе положение (II), а еще менее закон Генри, не соответствуют всем известным теперь случаям так называемых прямых присоединений и общее правило должно быть формулировано иначе. Для сущности теории прямых присоединений совершенно безразлично, тот или другой элемент или группа содержится как более отрицательный, требуется только иметь положительные сведения, при каких точно определенных химических и физических условиях реакция идет всегда по одному направлению. Ниже будут приведены опыты, на основании которых я считаю себя вправе остаться при прежнем мнении и утверждать, что при окислении хлоргидрина пропилена, полученного из $C_3H_6 + ClOH$, образуется не монохлоральдегид, как думает Генри, а монохлорацетон; теперь же обращу внимание на некоторые общие теоретические стороны вопроса.

Если принять во внимание все известные реакции прямых присоединений минеральных частиц YZ, где Y и Z выражают различ-

ные элементы или различные группы, к непредельным органическим частицам, то нельзя не заметить, что общий закон, в том виде, как его формулировал Генри, оказывается не только неприменимым ко всем подобного рода реакциям, но даже стоит в прямом противоречии с некоторыми реакциями аллильных производных, а между тем изучение продуктов их прямых присоединений послужило для Генри главным основанием для вывода его общей формулы.

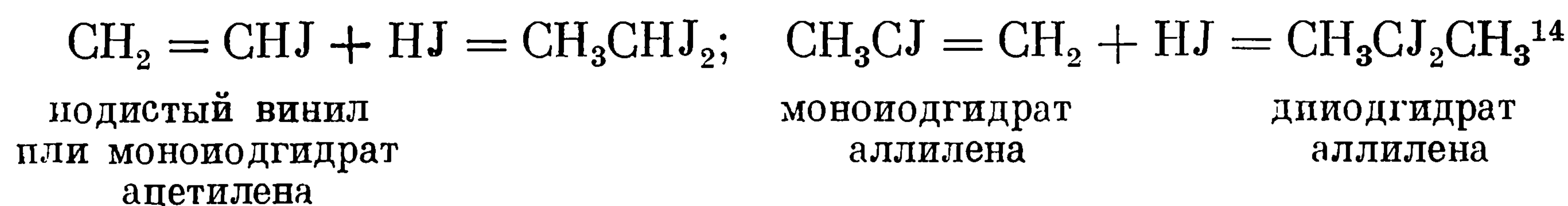
Теперь известно уже достаточное число наблюдений, которые указывают на несомненную связь между направлением реакции прямого соединения[11] и теми условиями, при которых она происходит. Смотря по условиям, два вещества, вступая между собою в соединение, могут образовать различные изомерные тела. Хотя существующие наблюдения не таковы, чтобы из них можно было вывести общий закон, который бы обнимал собою все возможные условия, могущие влиять на направление реакции, однако для некоторых влияний есть уже возможность заметить известную правильность. Я ограничусь указанием лишь некоторых относящихся сюда исследований, которые показывают, что, смотря по температуре, при которой происходит реакция, могут получаться различные изомеры. Ребуль показал, что монобромпропилен CH_3CBrCH_2 при нагревании с HBr образует бромистый пропилен $CH_3CHBrCH_2Br$, при низкой же температуре $CH_3CBr_2CH_3$. При тех же условиях бромистый аллил CH_2CHCH_2Br дает нормальный бромистый пропилен $CH_2BrCH_2CH_2Br$, или обыкновенный*.

Совокупность наблюдений позволяет теперь формулировать следующее общее правило: *если непредельная частица* C_nH_mX *соединяется с предельной* YZ, *то при температуре сравнительно низкой отрицательный элемент или группа присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду или к углероду, связанному уже с отрицательным элементом (группой), при температуре же более высокой присоединение происходит в обратном порядке***.

* По закону Генри, должен бы во всех случаях образоваться один бромистый пропилен $CH_3CHBrCH_2Br$.

** Считаю нужным оговориться, что употребляемому мною выражению

Эта правильность отчасти маскируется тем, что на практике обыкновенно оба изомера получаются одновременно, но один из них образуется всегда в наибольшем количестве, если хорошо соблюдаются условия его образования. Такой смешанный результат реакций вполне понятен. Обыкновенно для получения изомера, образующего⟨ся⟩ при высокой температуре, вещества смешивают при обыкновенной температуре и затем подвергают нагреванию. При этом во все время, пока температура ⟨не⟩ достигнет требуемого максимума, должно происходить образование другого изомера. Наоборот, при получении изомера, образующегося при низкой температуре, теплота, которая развивается вследствие самой реакции, успевает возвысить температуру близлежащих частиц настолько, что между ними произойдет соединение в обратном порядке. Вообще говоря, едва ли, однако, можно сомневаться, что как скоро возможно будет резко разграничить условия реакций, то мы будем в состоянии направлять ход их по произволу в ту или другую сторону. Я приведу еще несколько примеров, подтверждающих справедливость первой половины приведенного закона. Эти примеры более многочисленны.

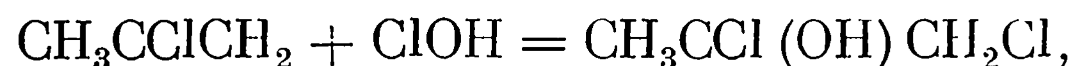


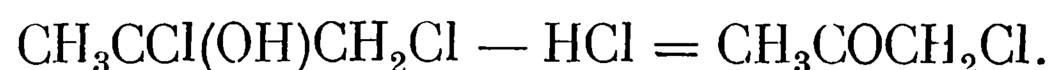
$CH_2 = CHJ + HJ = CH_3CHJ_2$; $CH_3CJ = CH_2 + HJ = CH_3CJ_2CH_3$[14]

иодистый винил или моноиодгидрат ацетилена; моноиодгидрат аллилена; дииодгидрат аллилена

«отрицательный элемент или радикал» я не придаю того значения, которое оно имело в электрохимической теории. Из двух элементов и групп частицы YZ тот наиболее отрицателен по отношению к другому, который в реакциях присоединения содержится подобно хлору хлороводорода. Возможно, что эти отношения совпадут с электродинамическими отношениями [12] и здесь наиболее отрицательными элементами (группами) будут те же, которые по электрохимической теории считались электроотрицательными. Нельзя, однако, утверждать, что совпадение необходимо; напротив, реакции замещений несомненно указывают, что очень часто элементы располагаются в частице совершенно противоположно тому, как это можно было бы ожидать, руководясь электрохимической теорией. Таким образом, предположение, что при соединении аммиака с углеводородом $RCH = CH_2$ группа NH_2 займет то же место, как и хлор соляной кислоты, не представляется особенно невероятным [13].

Линнеман указал, что хлорпропилен, при действии на него хлорноватистой кислоты, дает монохлорацетон. Эта реакция совершается, вероятно, в двух последовательных фазах:

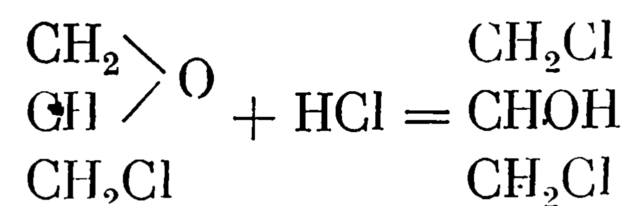

$$CH_3CClCH_2 + ClOH = CH_3CCl(OH)CH_2Cl,$$


$$CH_3CCl(OH)CH_2Cl - HCl = CH_3COCH_2Cl.$$

Для углеводородов C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и пр., повидимому, не существует зависимости между порядком присоединения и температурой реакции и присоединение, сколько могу припомнить, всегда совершается согласно закону (I), но это не исключает возможности, что будущие исследования укажут и здесь ту же зависимость, которая уже известна для системы C_nH_mX.

Что касается до формулы хлоргидрина пропилена в частности, то, как мы видели, большинство исследований говорит в пользу $CH_3CH(OH)CH_2Cl$. Фактические свойства хлоргидрина, описанного Озером[15] и полученного из пропилен-гликола Вюрца, тождественны со свойствами хлоргидрина, приготовленного прямым соединением пропилена с хлорноватистой кислотой. Генри подтверждает в этом мои наблюдения. То же тождество указано мною и для хлоргидрина из окиси пропилена и HCl На этом основании можно утверждать, что в настоящее время известно только два изомера: первый с вышеприведенной формулой, а второй хлоргидрин нормального пропиленгликола Геромонта и Ребуля $CH_2ClCH_2CH_2OH$.

При замещении гидроксилов глицерина хлором или бромом труднее других замещается гидроксил, связанный с наименее гидрогенизированным углеродом, и формула дихлоргидрина, несомненно, $CH_2ClCH(OH)CH_2Cl$. Мною доказано было также, что при действии HCl на глицерин образуется только один дихлоргидрин, который тождествен с дихлоргидрином из эпихлоргидрина[16]. Превращение эпихлоргидрина в дихлоргидрин присоединением соляной кислоты Генри, вероятно, выражает, подобно другим химикам, следующим уравнением:

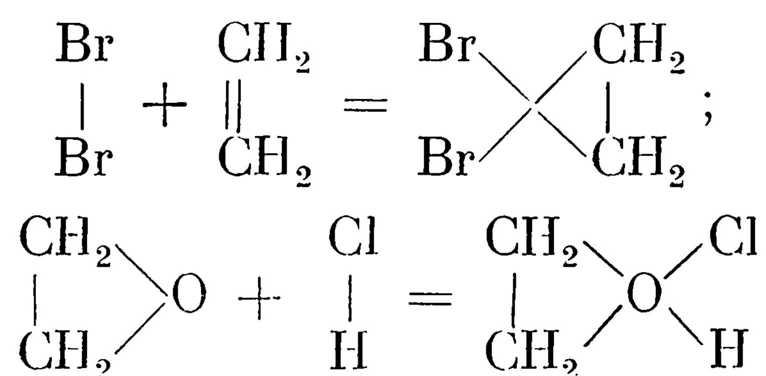


т. е., переводя язык формул на обыкновенный, должно сказать, что радикал ОН остается в этом случае связанным с СН, а не с CH_2, потому что при данных условиях он обладает наибольшим сродством к наименее гидрогенизированному углероду. Те же причины действуют, конечно, и при превращении окиси пропилена в соответствующий хлоргидрин. Все указанные соображения приводят, повидимому, к убеждению, что *вообще* ОН при низких температурах оказывает предпочтительное сродство наименее гидрогенизированному углероду. Но этому противоречит вышеприведенное наблюдение Бутлерова над бутиленом, а также описанные Генри превращения некоторых продуктов присоединения хлорноватистой кислоты к различным аллильным производным. Вопрос, следовательно, остается пока открытым[17].

В заключение этой теоретической части моей заметки я позволю себе сказать несколько слов о том значении, которое, по моему мнению, следует придавать выражению «реакция прямого соединения».

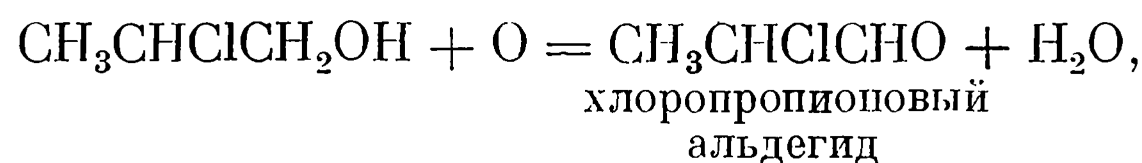
Когда с понятием о непредельных частицах соединялось представление о *свободных* единицах сродства, реакции прямых соединений можно было понимать в смысле простого уплотнения двух частиц в одну, причем свободное сродство занималось, нейтрализовалось сродством присоединяющихся элементов или групп. Но еще тогда случаи присоединения элементов к предельным частицам не согласовались с таким представлением, теперь же принимается, что все органические частицы, содержащие более одного атома углерода, не имеют свободного сродства. Очевидно, вследствие этого приходится до известной степени возвратиться к понятиям Жерара, который, как известно, проводил ту мысль, что все химические реакции совершаются по типу двойного обмена. Прямые присоеди-

нения остаются только для простейших частиц, не содержащих более одного многоатомного элемента, как CO, PCl_3, NH_3 и пр. В остальных случаях прямые соединения отличаются от обыкновенных двойных разложений только тем, что в результате реакции из большего числа частиц получается меньшее, потому что многоатомные элементы, проявляющие в таких реакциях свое сродство, остальным своим сродством остаются связанными в прежней частице. Например:

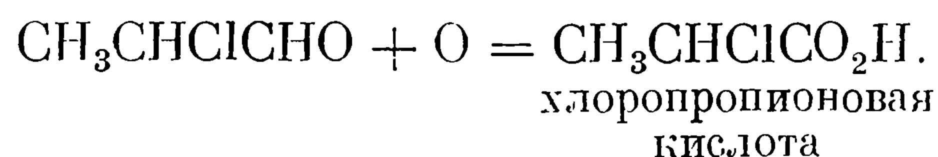


и пр.[18] Может быть, было бы удобнее обозначить этот вид реакции каким-либо особым названием для отличия от настоящих прямых присоединений, а также и от обыкновенных двойных разложений. Можно было бы, например, назвать такие реакции *ассимиляцией посредством двойного разложения*. Замечу кстати, что все те случаи изомеризации, которые не составляют результат нескольких последовательных разложений и соединений, суть не что иное, как реакции двойного обмена, происходящего, так сказать, внутри самой частицы и совершенно аналогичного только что разобранному.

Перехожу к опытной стороне моих исследований для разрешения вопроса о строении хлоргидрина пропилена. Генри полагает, что окисление его выразится следующими уравнениями:



$$CH_3CHClCH_2OH + O = CH_3CHClCHO + H_2O,$$
хлоропропионовый альдегид



$$CH_3CHClCHO + O = CH_3CHClCO_2H.$$
хлоропропионовая кислота

В цитированном выше исследовании я остановился на первой фазе окисления, что и дало повод Генри[19] предположить, что.

монохлоральдегид я принял за монохлорацетон. Чтобы разрешить вопрос, я счел необходимым не только повторить свое прежнее исследование, но и повести окисление дальше. Сообщаю результаты с теми подробностями, которые необходимы, чтобы устранить могущие возникнуть недоразумения.

Хлоргидрин, употребленный для исследования, приготовлялся способом несколько измененным сравнительно с описанным мною прежде*. Предварительные опыты показали, что поглощение пропилена идет вообще довольно легко, если хлорноватистая кислота не особенно разведена водой. Кислота приготовлялась пропусканием хлора в охлажденную смесь 65 частей воды и 35 частей желтой окиси ртути. Профильтрованный через асбест раствор вливали в колбу, которая посредством доходящей до дна трубки сообщалась с газометром, содержавшим пропилен; другая трубка, с нажимным краном, служила для выпускания накопляющегося в колбе воздуха. Газ пропускался при постоянном взбалтывании и охлаждении колбы в ванне с холодной водой. По окончании поглощения хлоргидрин добывался из водного раствора преждеописанным способом. Таким образом приготовлено было 75 г хлоргидрина, который кипел под обыкновенным давлением при 126°, с поправкой 127,7°.

Для окисления на каждую порцию бралось от 20 до 25 г чистого хлоргидрина, который вливался в смесь серной кислоты и хромокалиевой соли, разведенную таким количеством воды, что около половины соли оставалось нерастворенной при обыкновенной температуре; иногда же оно увеличивалось настолько, что бóльшая часть продукта окисления оставалась в растворе. Количество окисляющей смеси было всегда несколько более того, которое требуется по уравнению $C_3H_7ClO + O = C_3H_5ClO + H_2O$. Для предупреждения сильноо разогревания колба со смесью помещалась в водяную ванну. Во время реакции замечалось постоянное выделение угольной кислоты. Образовавшийся маслообразный слой отделялся от водной жидкости и просушивался сплавленным поташом, который, впрочем,

* В. В. Марковников, Ann., 1870, *153*, 256 [20].

сильно разъедается жидкостью и превращается отчасти в хлористый калий. Хлористый кальций растворяется в этом продукте. При перегонке жидкость закипает ниже 100°, но бо́льшая часть ее переходит между 115 и 130°, и под конец температура возвышалась иногда до 135°. После нескольких фракционированных перегонок около половины продукта кипело при 120,5—121,5°. Определение хлора в этой части дало 37,34% Cl. При перегонке водной жидкости вначале переходит значительное количество маслообразного продукта. Перегонка продолжалась, пока водный дистиллят выделял маслообразный слой при насыщении сухой глауберовой солью. Собранный этим способом продукт при перегонке содержался подобно предыдущему; здесь также более половины кипело при 120,5—121,5°. Два определения хлора дали: 37,95%, 38,03%; для формулы C_3H_5ClO требуется 38,37% Cl. Свойства этой жидкости следующие: она бесцветна, но иногда, вероятно от каких-либо примесей, подобно монохлорацетону, очень скоро буреет. Такой слегка побуревший продукт был употреблен для последних двух анализов. По запаху ее невозможно отличить от монохлорацетона; пары ее сильно действуют на слизистые оболочки. Она легко растворяется в воде, но не смешивается, однако, с нею во всех пропорциях. Точка кипения ее лежит около 121°, между тем как монохлорацетон кипит 118—119°. Эта незначительная разница, впрочем, объясняется несовершенной чистотой продукта, что доказывает нижеописанная реакция с едким кали. Несмотря на неоднократную фракционировку, невозможно было удалить совершенно хлоргидрин из жидкости, количество которой никогда не превосходило десяти грамм. Нужно заметить, что разница в количественном составе обоих веществ так незначительна, что не может быть указана анализом.

Чтобы иметь больше данных для определения природы продукта, я сравнил некоторые его реакции с реакциями монохлорацетона, приготовленного прямым охлорением. Оказалось, что оба вещества, за небольшим исключением, которое, впрочем, легко объясняется, содержатся к взятым мною реагентам совершенно одинаково. С аммиакальным раствором серебра они дают сероватый осадок, но при

слабом нагревании жидкости получается металлическое зеркало. Глюц* заметил, что монохлорацетон легко реагирует с водным раствором цианистого калия и образует кристаллическое тело C_3H_5CNO. Я повторил эту реакцию. Обе жидкости легко растворяются в холодном насыщенном растворе KCN, но скоро раствор начинает мутиться и выделяет маслообразные капли, окрашиваясь в бурый цвет. Масло извлекалось эфиром, который, улетучиваясь, оставляет мелкие белые игольчатые кристаллы, проникнутые смолистой жидкостью. К сожалению, за малым количеством вещества, я не мог определить точку плавления кристаллов. С растворами едких щелочей монохлорацетон, как известно, дает красное окрашивание. Исследованный продукт содержался таким же образом. Окрашивание сохраняется долее, если щелочь берется в избытке, но уже при слабом нагревании переходит в бурое. Если же приливать щелочь постепенно, избегая избытка, то получаются маслянистые капли, желтоватые и с запахом, сильно напоминающим гаультериевое масло. Я заметил, однако, что масло, происходившее из продукта окисления, имело еще другой запах, напоминавший ацетон. Я даже был уверен в первое время, что получил ацетон, но скоро, однако, убедился, что это была окись пропилена. Точка кипения жидкости и способность ее соединяться с бромистоводородной кислотой не оставляли в том никакого сомнения. Очевидно, окись пропилена могла образоваться здесь только на счет хлоргидрина, содержавшегося в моем продукте, и действительно, опыт показал, что порции, кипевшие выше 121°, дают ее в большем количестве. На то же указывает и способность жидкости растворять хлористый кальций. Несмотря на полное сходство качественных реакций продукта, кипевшего при 121°, с реакциями монохлорацетона, для окончательного решения вопроса необходимо было изучить продукты его дальнейшего окисления; но предварительно я опишу результаты исследования водной жидкости, оставшейся от окисления хлоргидрина. Все части ее, как оставшиеся от различных порций окисления, так и упомянутый выше раствор

---

* L. Glutz, J. pr. Ch., 1870, [2], *1*, 141.

сернокислого натра, были перегоняемы с неоднократной надбавкой воды. Кислый перегон насыщен содой, выпарен на водяной бане и осажден азотнокислым серебром. При кипячении промытого и отжатого осадка серебряных солей с водой замечалось сильное шипение, выделение металлического серебра в виде черного осадка и образование серебряного зеркала. Из горячего раствора соль кристаллизовалась в длинных плоских иглах, характеристичных для уксуснокислого серебра. Определение в них серебра дало 64,46 % Ag. Для $C_2H_3O_2Ag$ требуется 64,66%. Маточный раствор, по свободном испарении в темноте, оставил еще более крупные кристаллы той же серебряной соли. Часть серебряной соли, не растворимая в воде, оказалась хлористым серебром. Таким образом, продукты окисления хлоргидрина пропилена суть: C_3H_5ClO, уксусная кислота, CO_2, HCl и, вероятно, муравейная.

Для окисления исследуемого продукта на 4 г вещества взято 3 г хромовой кислоты. Если вещество — альдегид, то этого количества окисляющего материала более чем достаточно для полного превращения монохлорпропионового альдегида в монохлорпропионовую кислоту. Вещество прибавлялось к водному раствору хромовой кислоты, причем не замечалось никаких признаков реакции даже после довольно продолжительного соприкосновения веществ и при частом взбалтывании смеси, и только прибавление серной кислоты вызывало медленное изменение цвета смеси при обыкновенной температуре. Смесь нагревалась в водяной бане, температура которой постепенно доведена до кипения. При таких условиях реакция продолжалась около 3-х часов при постоянном выделении угольной кислоты. Так как, однако, значительная часть продукта осталась неокисленной, то постепенно прибавлено еще около 5 г хромового ангидрида. Тогда маслообразный слой совершенно исчез, но жидкость имела еще едкий запах, хотя не особенно сильный. Полученный кислый отгон насыщался углекислым баритом при обыкновенной температуре, затем ⟨был⟩ быстро нагрет до кипения и профильтрован. При испарении раствора баритовых солей на водяной бане жидкость постоянно оставалась нейтральной. Это можно рассматривать

как косвенное доказательство отсутствия хлоропропионовой кислоты, потому что при кипячении соли ее довольно легко разлагаются на хлористый металл и свободную молочную кислоту. Приготовленная из баритовой соли серебряная соль при растворении в кипящей воде не выделяла газов и не давала серебряного зеркала. Она состояла из смеси уксуснокислого серебра с хлористым серебром. Такой результат окисления не согласуется со взглядом Генри на исследованное вещество как на монохлоропропионовый альдегид: образование уксусной, соляной и угольной кислот, напротив, становится совершенно понятным, как скоро допустим, что это тело есть монохлорацетон. Из всего вышеизложенного можно составить следующее представление о процессе окисления хлоргидрина. Часть его первоначально переходит в монохлорацетон, который отчасти подвергается немедленно дальнейшему окислению по уравнению



$$CH_3COCH_2Cl + O_3 = CH_3CO_2H + CO_2 + HCl,$$

в то же время другая часть хлоргидрина остается неизменною.

Небольшое количество продукта было окислено азотной кислотой. Дымящая кислота растворяет его, но реакция не замечается даже после соприкосновения в продолжение двух недель, и только после нагревания в продолжение получаса в кипящей воде начинается сильная реакция. Красная дымящая азотная кислота действует тотчас по смешении. По разведении водой и отделении маслянистых капель жидкость, выпаренная в эксикаторе над известью, оставила щавелевую кислоту с примесью смолистого вещества. Такая трудная окисляемость продукта как хромовой, так и азотной кислотой не совместна с представлением о нем как об альдегиде, потому что монохлороуксусный альдегид окисляется легко уже на воздухе. Генри полагает, что точка кипения α-монохлоропропионового альдегида должна мало отличаться от точки кипения монохлорацетона, потому что третий изомер, эпихлоргидрин, кипит при той же температуре, как и монохлорацетон. Но вот другого рода соображения, которые приводят к иному результату. α-Монохлоропропионовая кислота

кипит при одной температуре с дихлороуксусной кислотой. А так как дихлоральдегид кипит при 88—90*, то вероятно, что монохлоропропионовый альдегид кипит ниже 100°[21].

По заключении этой статьи мне попалась в руки диссертация Кайссера**, в которой он подробно описывает свои сравнительные опыты получения разными способами нормального бромистого пропилена. Ему удалось получить продукт, совершенно свободный от обыкновенного бромистого пропилена, пропуская HBr в пары *кипящего* бромистого аллила. Это вполне подтверждает высказанное предположение о возможности направить реакцию в одну сторону. Впрочем, Кайссер объясняет образование изомеров не влиянием температуры, а только отсутствием воды.



* E. Paternò, C. r., 1868, *67*, 456.

** A. F. Kaysser, Vergleichende Untersuchung der Säuren $C_3H_6O_3$ aus dem Trimethylenglycol und aus Aethylencyanhydrin, Inaugural-Dissertation, München, 1875.

ПРИНЦИП ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ[1] (ПО ПОВОДУ ТАК НАЗЫВАЕМОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α-ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ В АЛДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

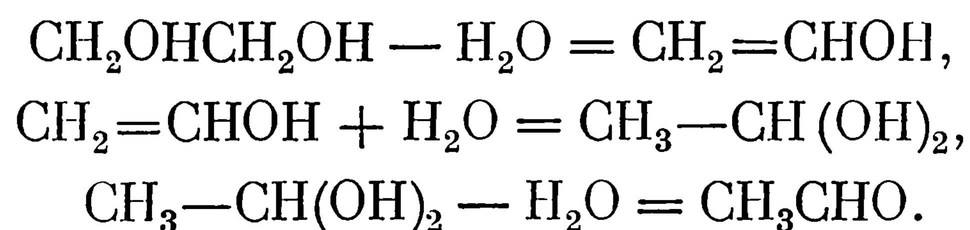
Журнал Русского физико-химического общества, 1902, *34*, 918—934

В своей очень интересной работе с α-окисями К. Красуский с помощью весьма остроумного предположения пытается решить вопрос, каким путем при нагревании с водой окиси, в зависимости от их строения, переходят в изомерные с ними алдегиды или кетоны*. Это явление изомеризации, известное уже довольно давно, оставалось до сих пор неразъясненным, так как прежние объяснения нельзя считать удовлетворительными. К. Красуский установил экспериментально два факта, очень важных для разъяснения вопроса. 1) Прежние наблюдения, указывавшие на превращение α-гликолов при нагревании с водой в алдегиды и кетоны, производились с не вполне чистыми веществами. Проверочные опыты К. Красуского показали, что гликолы с водой в нейтральной (вероятно, также и в слабощелочной) среде не изменяются даже при 237—287°. 2) Для превращения гликолов и для изомеризации окисей *необходимо присутствие кислоты.*

Наблюдения К. Красуского над постоянством гликолов, мне кажется, вполне опровергают предположение Байера, что гликолы переходят в алдегиды через посредство непредельных алкоголей по следующим равенствам:

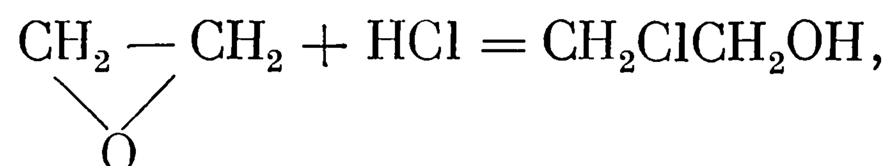
---

* К. А. Красуский, ЖРХО, 1902, *34*, 565.



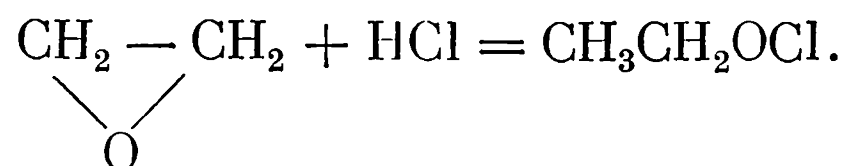
$$CH_2OHCH_2OH - H_2O = CH_2{=}CHOH,$$
$$CH_2{=}CHOH + H_2O = CH_3{-}CH(OH)_2,$$
$$CH_3{-}CH(OH)_2 - H_2O = CH_3CHO.$$

К. Красуский для объяснения изомеризации допускает, что при действии кислот на окиси, рядом с нормальным ходом реакции



$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + HCl = CH_2ClCH_2OH,$$

дающим хлоргидрины, образуются еще в очень небольшом количестве хлорноватистые эфиры:



$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + HCl = CH_3CH_2OCl.$$

Последние, как соединения малопостоянные, распадаются на соляную кислоту и алдегид (в других случаях кетон) $CH_3CH_2OCl = CH_3CHO + HCl$.

Такое предположение возможно. Но если это так, то столь же вероятно, что при соединении непредельных углеводородов с ClOH рядом с главным продуктом, хлоргидрином, образуются также и хлорноватистые эфиры, например $CH_2{=}CH_2 + ClOH = CH_3CH_2OCl$. Отсюда вытекает, что при приготовлении хлоргидринов должны всегда получаться алдегиды и кетоны. Хотя такой случай был замечен К. Красуским для хлоргидрина триметилэтиленгликола, но лишь при перегонке продуктов реакции с водой*, когда метилизопропилкетон очевидно образовался из хлоргидрина. При приготовлении других хлоргидринов образования соответственных продуктов изомеризации окисей Красуский, повидимому, не наблюдал.

Работа К. Красуского в высшей степени интересна, потому что она, подобно исследованиям Эльтекова, а также новейшим исследованиям Михаэля и немногих других, представляет проверку тех

* К. А. Красуский, ЖРХО, 1902, *34*, 288.

общих принципов и некоторых из их выводов, которые, по моему мнению, должны быть исходным пунктом для объяснения всех химических превращений.

Основываясь на тождестве хлоргидрина пропилена, полученного присоединением хлорноватистой кислоты к пропилену или соляной кислоты к окиси пропилена, а также на тождестве дихлоргидринов глицерина, полученных как прямо из глицерина и соляной кислоты, так и присоединением ее к эпихлоргидрину, я, благодаря этим немногим фактическим данным, позволил себе в полемике с Анри с достаточной определенностью выставить такое положение: «Повидимому *вообще* HO при низких температурах оказывает предпочтительное сродство к наименее гидрогенизированному углероду»*. Выражение «повидимому» обусловливалось главным образом работой Бутлерова с продуктами присоединения хлорноватистой кислоты к изобутилену, приводившей, казалось, к противоположному выводу. Несмотря на доступность уже в то время изобутилена, я считал неудобным проверять исследования моего уважаемого учителя и предпочел предоставить выяснение этого противоречия будущему, заранее убежденный в верности моего мнения. Теперь, когда тщательными исследованиями Михаэля и Красуского вполне подтвердилась справедливость указанной законности, я с еще большей смелостью могу позволить себе следовать тем выводам, которые, мне кажется, вытекают из общей теории взаимного влияния атомов в химических соединениях.

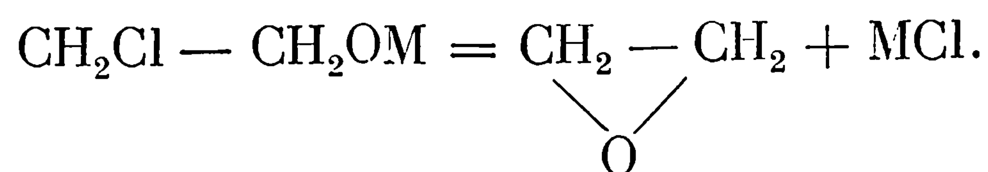
Известно, что галоидгидрины превращаются в окиси особенно легко в присутствии щелочей; менее легко в присутствии других основных металлических окислов и притом тем медленнее, чем труднее растворима окись, как это видно из наблюдений Красуского**. Едва ли можно сомневаться, что в присутствии щелочей металл распределяется в известной мере между водой и галоидгидрином гликола или глицерина, ибо последние, подобно алкоголям, способны

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1876, *8*, 23. Курсив подлинника [2].

** К. А. Красуский, ЖРХО, 1902, *34*, 304.

Первая страница рукописи В. В. Марковникова «Примечания и дополнения к «Опыту теории взаимного влияния элементов в их химических соединениях»» (1902 г.)

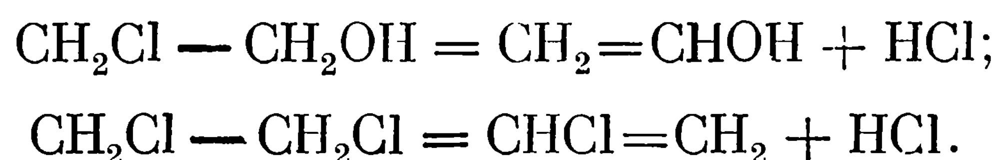
образовать алкоголяты. Отсюда вытекает, что образование окисей протекает по следующей схеме, беря простейший случай:



$$CH_2Cl - CH_2OM = \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + MCl.$$

Что алкогольные растворы щелочей и барита реагируют часто как алкоголяты — это общеизвестный факт. Что же касается, например, до окисей свинца и непостоянного гидрата серебра, то они, несомненно, в особенности последний, не абсолютно нерастворимы в воде. Здесь применимость данной схемы образования окисей можно предположить с таким же правом, если еще не с бо́льшим, как и допустить образование хлорноватистых эфиров при условиях, упоминаемых К. Красуским. Впрочем, это объяснение относится только к образованию окисей при обычных условиях их получения.

Но рядом с этой схемой выделения галоидоводородной кислоты галоидгидринами можно себе представить еще другую, аналогичную выделению галоидоводорода из галоидангидридов, т. е.



$$CH_2Cl - CH_2OH = CH_2{=}CHOH + HCl;$$
$$CH_2Cl - CH_2Cl = CHCl{=}CH_2 + HCl.$$

Присоединение элементов воды к таким непредельным частицам будет происходить, следуя общему закону взаимного влияния, таким образом, что гидроксил будет становиться преимущественно к углероду, находящемуся под ближайшим влиянием гидроксила или хлора, и получится $CH_3CHOHCl$ и $CH_3CH(OH)_2$, подобно тому как гидроксил хлорноватистой кислоты становится в хлористом виниле к углероду, находящемуся под ближайшим влиянием хлора. В последнем случае получается $CH_2{=}CHCl + HOCl = CH_2Cl{-}CHClOH$. Это тело быстро превращается в монохлоралдегид: $CH_2Cl - CHClOH = CH_2Cl - CHO + HCl$. Оба предполагаемые соединения будут подобным же образом превращаться в алдегид:



$$CH_3CHClOH = CH_3CHO + HCl \text{ и пр.}$$

Предлагаемое объяснение превращения галоидгидринов в алдегиды и кетоны напоминает то, которое Байер дал для превращения гликолов. Но если мысль Байера оказалась в противоречии с точно проверенными наблюдениями, то наше объяснение, напротив того, вполне согласуется с тем, что мы знаем об образовании непредельных частиц из галоидангидридов. Известно, что последние способны расщепляться, теряя галоидоводород не только в щелочной и кислой среде, но иные даже прямо при перегонке или вообще при некотором нагревании. К этому мы возвратимся ниже.

Является, следовательно, возможность еще иного объяснения, кроме того, которое предлагает К. Красуский.

Я далек от мысли умалить интерес и значение данных, добытых исследованиями К. Красуского. Указывая на возможность другого объяснения одной из интересных форм изомеризации, выяснению которой он посвятил часть своего труда, я желал бы только способствовать к выяснению окончательному. Ниже мы даем еще третье объяснение.

В заключение своей работы К. Красуский говорит, что его гипотеза «еще не может объяснить превращение бромистого тетраметилэтилена, окиси тетраметилэтилена и пинакона в пинаколин, превращения, которого, впрочем, еще ни одна гипотеза не могла объяснить удовлетворительно»*. Вслед за этим он делает некоторые шаги к объяснению, но останавливается как бы в нерешительности. Насколько мы верно поняли очень кратко выраженные мысли К. Красуского, нам кажется, что он был на правильном пути. Вопрос о превращении пинаконов в пинаколины занимал нас особенно в последнее время, и думается, что настало время, чтобы попытаться придать этому объяснению определенную и решительную форму. Это тем более необходимо, что может дать толчок к объяснению и других аналогичных превращений, остающихся темными. Нижесказанное является такой попыткой.

Сделаем беглый обзор развития наших понятий о процессах химических превращений.

---

* К. А. Красуский, ЖРХО, 1902, *34*, 573.

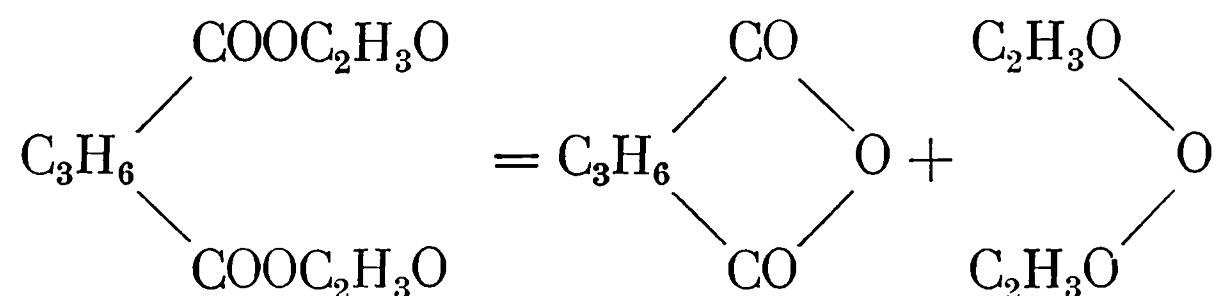
Рядом с прежними простыми реакциями, когда вновь образующиеся вещества являются результатом простых обменных разложений между двумя частицами, теперь чаще и чаще необходимо допускать, что нередко мы получаем вещества, являющиеся лишь окончательным результатом целого ряда следующих одно за другим превращений. Таковы, между прочим, и многие явления, называемые изомеризацией. Во многих случаях эти промежуточные стадии удалось уловить и выделить образующиеся при них продукты, в других же они доказаны косвенным путем. Собственно говоря, такого рода превращения теперь не следовало бы называть изомеризацией, так как появление под конец изомера представляет явление как бы случайное, промежуточные же продукты суть обыкновенно вещества совершенно иного состава. В настоящем смысле изомеризацией следовало бы называть лишь такие превращения, которые совершаются под влиянием физических деятелей, без всякого участия других веществ. Во всех случаях изомеризации результаты выводов теории взаимного влияния оказывают несомненную услугу. Применения ее указаний дают в большинстве случаев выводы, согласные с действительностью.

Уклонения замечаются лишь там, где на направление реакции влияют частью химические, а в большинстве случаев физические условия, действия которых еще не изучены и остаются для нас совершенно темными. Первым классическим примером обыкновенной изомеризации является превращение изобутильного алкоголя в третичный. Хотя и до того были уже известны случаи подобной же изомеризации, но они наблюдались случайно, эмпирически и оставались без объяснения. При изомеризации изобутильного алкоголя в основу опыта были положены предсказания теории, оправдавшиеся и в других аналогичных случаях как в моих исследованиях[3], так вслед за тем и в исследованиях А. М. Зайцева, а потом и других. Между русскими химиками истолкование этих случаев изомеризации сделалось вскоре весьма употребительным. Гораздо позднее его стали принимать и западные химики.

Но кроме реакций, происходящих между двумя или несколькими частицами, потребовалось принять еще такие, в которых обмен сродств происходит внутри одной частицы. Сюда относятся все случаи образования непредельных соединений посредством так называемого отщепления галоидоводорода ⟨из галоидопроизводных⟩, серной кислоты из сернокислых соединений, как в случаях образования олефинов из кислых серн⟨окисл⟩ых эфиров, или вообще отщепления кислоты из ее кислых эфиров, как, например, при нагревании щавелевой кислоты с алкоголями. Сюда же относится и превращение галоидгидринов в окиси.

Можно ожидать также, что кислые эфиры гликолов будут распадаться на окиси и кислоты.

К этой же категории внутричастичного обмена сродств относятся образования лактонов и распадение смешанных ангидридов одноосновных кислот с двуосновными на две частицы простых ангидридов, например, глутаровой и уксусной*:



Настоящие типичные ангидриды двуосновных кислот, формула которых должна бы быть

$$C_nH_{2n}\begin{array}{c} \diagup\, COOCO \,\diagdown \\ \\ \diagdown\, COOCO \,\diagup \end{array}C_nH_{2n},$$

настолько непостоянны, что они даже неизвестны и при приготовлении их всегда прямо получаются две частицы внутреннего ангидрида

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1877, *9*, 284.

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_nH_{2n} & & O \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

. Словом, случаи обмена углеродного сродства на сродство с другим многоатомным элементом, находящимся в частице, настолько многочисленны и общеизвестны, что мы приводим примеры лишь для того, чтобы показать, что последовательное развитие идей, положенных в объяснение этих реакций, должно естественным путем привести нас к некоторым новым взглядам, еще не получившим права гражданства между химиками.

Для этой цели для нас, однако, более интересны случаи первой категории, т. е. когда обмен сродств происходит между углеродными атомами, связанными друг с другом взаимным сродством. Здесь, чтобы отдать себе отчет в игре сродств, мы должны сказать, например при распадении иодюра $C_2H_4J_2$ или $C_nH_{2n+1}J$ на C_nH_{2n} ⟨и⟩ J_2 или HJ*, что углероды, сродство которых находилось во взаимодействии со сродством иода или водорода и иода, обменяли его на взаимное сродство двух углеродов, находящихся внутри частицы. Реакция протекает совершенно аналогично тому, когда, например, при действии на иодистый этил натрия отнимается иод и углероды двух отдельных частиц вступают во взаимодействие:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & - & CH_2 \end{array} + J_2; \quad \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + J_2$$

или

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CH_2J \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ J \end{array}$$

* Такие распадения для высших иодюров совершаются, как сказано, при их нагревании, без всякого участия щелочей или вообще каких-либо посторонних веществ.

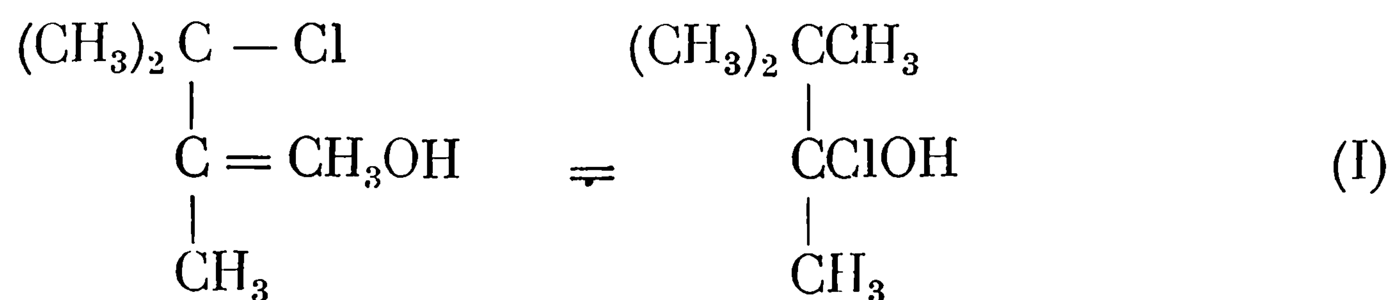
В случаях образования непредельных частиц во взаимодействие вступают единицы сродства двух углеродов, связанных между собою своим же сродством непосредственно. При образовании бутана, напротив того, связываются углероды двух различных частиц, и такая связь гораздо прочнее. Разница между обеими реакциями очевидно несущественная.

Теперь сам собой напрашивается вопрос: может ли вообще происходить обмен сродств внутри частицы, не сопровождаясь выделением новой частицы, как при образовании этиленов из иодюров? Допускаемое существование таутомерии и аллоизомерии[4] дает нам на вопрос положительный ответ.

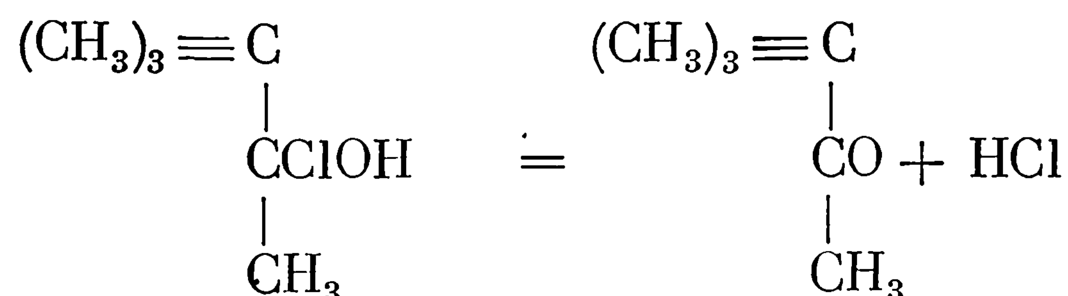
Идем далее и ставим новый вопрос: может ли внутри частицы происходить такой обмен сродств, когда при этом вступают в игру не единицы сродства углерода и других, связанных с ним элементов, а двух связанных между собою углеродов?

Рассуждая последовательно и *оставаясь* при этом исключительно *в области общепринятых идей,* допущение такого обмена является вполне логичным. Нам кажется, что хотя факты здесь еще немногочисленны, но их накопилось уже столько, что они должны быть приняты во внимание, тем более что достоверность их стоит вне всякого сомнения.

В чем состоит в окончательной форме, например, превращение пинакона в пинаколин? Так как превращение пинакона известно только ⟨в⟩ кислой среде, то мы возьмем для примера его хлоргидрин. Взгляд на формулы указывает прямо, что произошел обмен сродств двух связанных между собой углеродов таким образом, что углеродное сродство, занятое хлором, заменило хлор метилом, на место которого при соседнем углероде встал хлор:

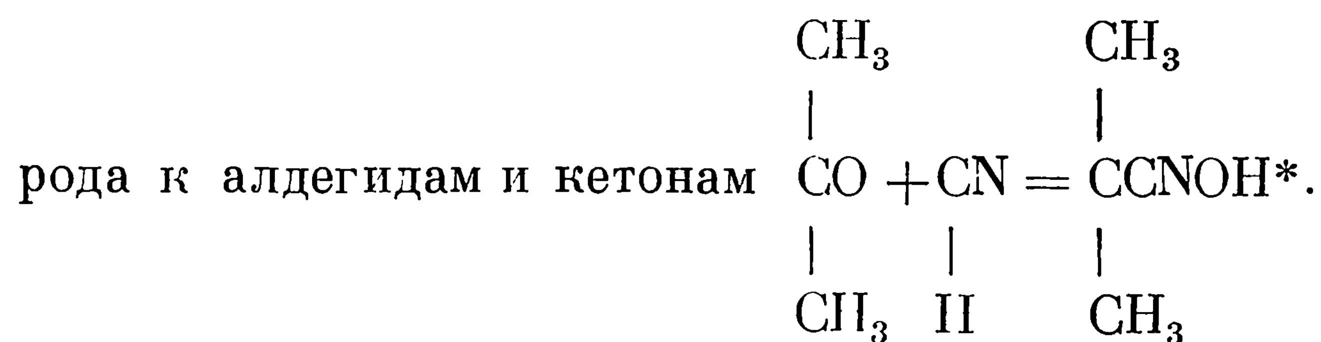


Образование пинаколина далее уже ясно:



Считается, например, вероятным превращение винильного алкоголя в алдегид, $CH_2{=}CHOH$ в CH_3CHO, когда сродство углеродное обменивается на сродство водорода гидроксила. Казалось бы, что последовательно нужно допустить и возможность обмена сродства углеродного на углеродное.

В синтезах при помощи действия натрия и цинкорганических соединений на кислородные и галоидные соединения успех реакции основывался на возможности образования соединений элементов, обладающих сильно противоположным характером сродств, как в иодистом натрии, хлористом цинке и окиси цинка. При этом освобождающееся сродство углерода принуждалось, как бы насильственно, вступать во взаимодействие. Но теперь уже мы знаем много случаев присоединения углерода к углероду, когда реакция протекает легко без содействия высокой температуры и сильно действующих средств. Таковы общеизвестные присоединения циановодо-

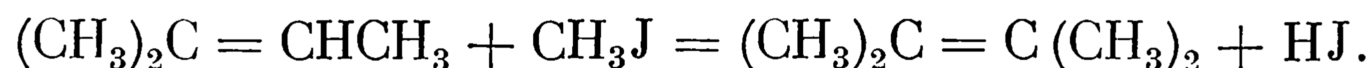


Для рассматриваемого вопроса чрезвычайно интересно напоминаемое К. Красуским наблюдение Эльтекова о присоединении иодистого метила к триметилэтилену, с образованием тетраметилэтилена.

---

* Для кетонов объяснение реакции нами дано в 1867 г. в Ann., *146*, 343, совершенно в том виде, как здесь[5]. С тех пор оно стало общепринятым.

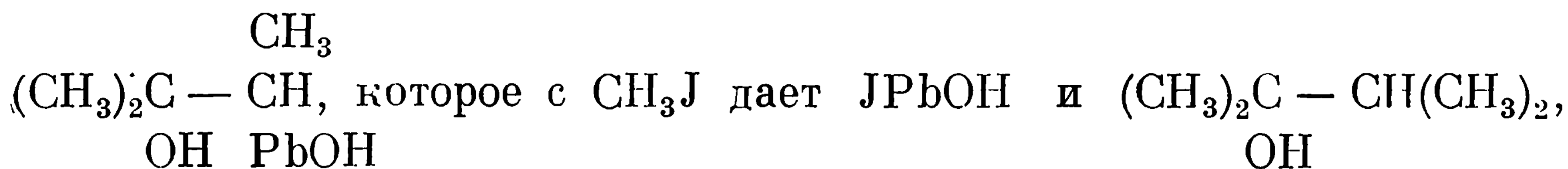
Реакция велась при нагревании с окисью свинца и рассматривается К. Красуским как замещение водорода метилом:



$$(CH_3)_2C = CHCH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 + HJ.$$

Но возможно, что происходит прямое присоединение CH_3J, подобно тому как к диметиламину, и затем отщепление иодистого водорода: $(CH_3)_2CJ — CH(CH_3)_2 = (CH_3)_2C = C(CH_3)_2 + HJ$.

Если окись свинца не играет здесь непосредственной роли, образуя, например, с углеводородом металлоорганическое производное



$(CH_3)_2C(OH) — CH(CH_3)(PbOH)$, которое с CH_3J дает $JPbOH$ и $(CH_3)_2C(OH) — CH(CH_3)_2$,

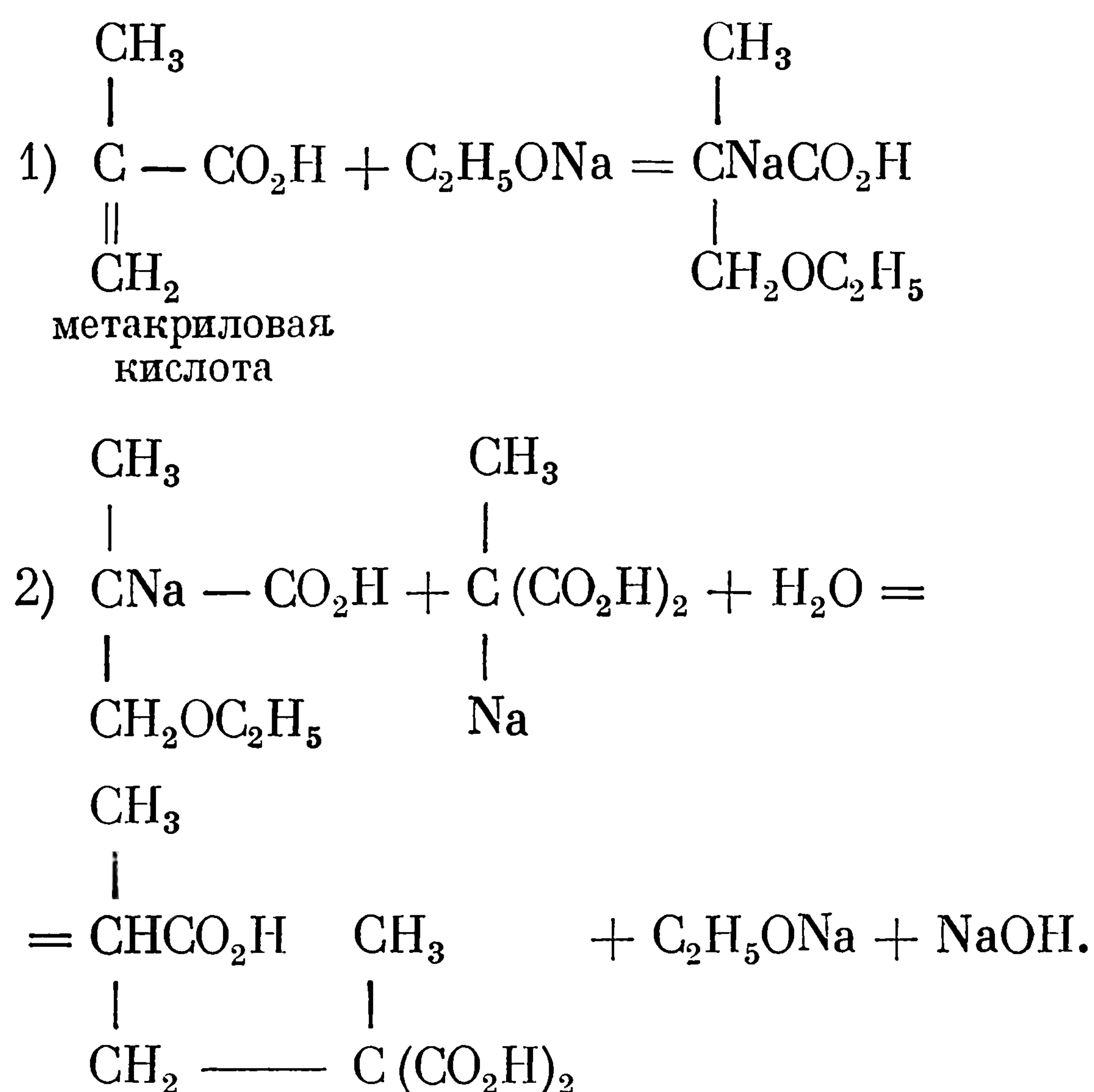
третичный спирт, распадающийся затем на C_6H_{12} и H_2O, то трудно думать, чтобы она вызывала реакцию замещения только одним своим присутствием. Интересно было бы испытать присоединение в отсутствие окисей. С замещенными ацетиленами реакция пойдет, можно думать, еще легче, так как в них сродство одного из углеродов сильно предрасположено к аналогичной реакции.

Возможность непосредственного присоединения углерода к углероду с двойной связью мы наблюдали еще в 1866 году при нагревании безводной синильной кислоты с продажным амиленом при 100°. Полученный цианид был превращен в кислоту. Исследование не было продолжено и, кажется, нигде не публиковано[6], потому что такое присоединение мы считали вполне естественным, ибо тот же амилен давал нам иодюр при насыщении сухим иодоводородом. Теперь это наблюдение получает интерес.

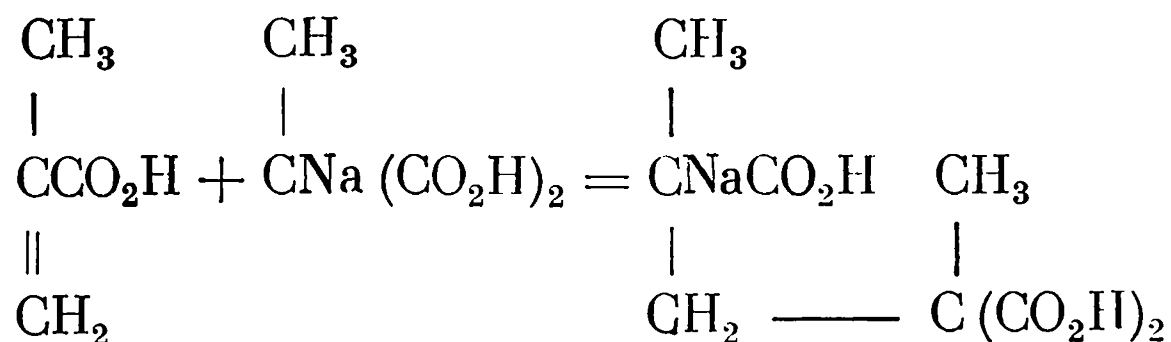
Обратный случай замещения галоидом метила представляет превращение толуола в шестихлоренный бензол, как это нашел Бейльштейн при полном охлорении толуола.

Для объяснения синтезов Михаэля и Ауверса с помощью непредельных одноосновных и двуосновных кислот и натриймалонового эфира мы высказали недавно предположение, что реакция распа-

дается на две части*: 1) Сначала к непредельной кислоте присоединяется алкоголят натрия. 2) На образовавшееся соединение действует натрийметилмалоновый эфир, например



В этом случае мы имеем во втором уравнении пример синтеза с помощью простого двойного разложения между двумя частицами. Но если верно объяснение Михаэля и Ауверса, видящих в этих реакциях прямое присоединение натриймалоновых эфиров к непредельным кислотам, то в таком случае имеем тут реакцию, вполне аналогичную присоединению к амилену иодистого метила или цианистого водорода:

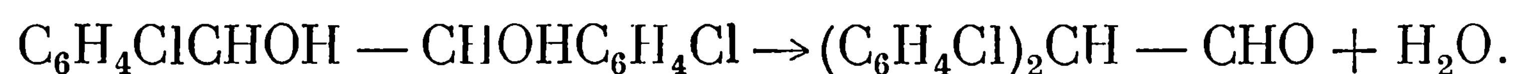


* В. В. Марковников, ЖРХО, 1902, *34*, (2), 36.

Несомненно, можно бы отыскать еще несколько реакций и соображений, подтверждающих нашу мысль, но, ограничиваясь приведенными, мы позволяем себе высказать такое положение:

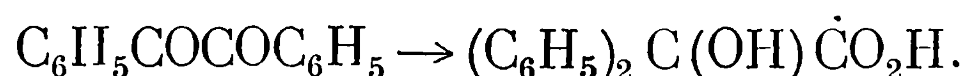
В некоторых случаях возможен внутри частицы обмен сродств соседних углеродов, сопровождающийся передвижением не только элементарных атомов или групп, но и перестановкой углеродных радикалов.

Нами уже давно было выражено, что «все те случаи изомеризации, которые не составляют результат нескольких последовательных разложений и соединений, суть не что иное, как реакции двойного обмена, происходящего внутри самой частицы»*. Высказываемое ныне положение относится к одному из частных, сравнительно еще редко наблюдавшихся, а потому и мало изученных случаев такой внутренней перегруппировки. Их не изучали отчасти вследствие того, что не могли объяснить ход реакции, а потому и считали ее неинтересной — явление, нередко замечаемое в науке. Приняв это положение, мы получаем очень простое объяснение не только перехода пинаконовых производных в пинаколины, но также и превращения *парахлоргидробензоина* в ⟨дихлор⟩дифенилуксусный алдегид по схеме:



$$C_6H_4ClCHOH-CHOHC_6H_4Cl \rightarrow (C_6H_4Cl)_2CH-CHO+H_2O.$$

На это наблюдение Монтаньи** обратил внимание К. Красуский. Мы с своей стороны напомним давно известное превращение родственного гидробензоину *бензила* и его аналогов и гомологов в бензиловые кислоты по схеме:



$$C_6H_5COCOC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH)\dot{C}O_2H.$$

Передвижение от одного углерода к другому фенильных групп в этих случаях, в противоположность пинаконам, совершается в присутствии щелочей. Мы не будем входить здесь в рассмотрение

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1876, *8*, 24 [7].

** P. F. Montagne, Rec. tr. chim., 1902, *21*, 6, 30

подробностей превращения бензила; для нас важно в настоящем случае лишь констатировать передвижение углеродных радикалов внутри частицы от одного углерода к другому*. К этой же категории внутреннего обмена углеродных сродств с передвижением радикалов относится доказанная Фаворским изомеризация замещенных ацетиленов, равно как некоторых ацетиленов в аллены. С разбираемой точки зрения эти исследования получают еще более высокий интерес.

Установив, как нам кажется, с достаточной основательностью факт перемещения углеродных радикалов внутри частицы, требуется еще указать, в каких случаях можно ожидать проявления подобных перемещений, и найти обусловливающие их причины.

Для нас высказанный взгляд вытекал как дальнейшее развитие положения, данного нами давно в более общей следующей формуле: «*Если часть углеродного сродства, занятого водородом, вступает во взаимодействие с другим элементом, преимущественно электроотрицательного характера, то остальное его (углерода) сродство получает свойство еще легче взаимодействовать, и притом не только в отношении элемента, заместившего уже водород, но и в отношении ко всем другим элементам*»**.

Формула эта в то время была выведена преимущественно из действия галоидов и кислорода (других данных было еще очень мало). Под элементами подразумевались не только цельные атомы (например, хлор), но и отдельные единицы сродства многоатомных элементов (например, кислорода в OH). Но тогда уже мы решились придать этому «положению» более общую форму, ибо не могли представить причин, почему это несомненное влияние должно проявляться только по отношению элементов, обладающих таким значительным

* Мы оставляем также пока в стороне вопрос о возможности такого передвижения между углеродом, связанным лишь при посредстве других элементов, как в β- и γ-окисях.

** Материалы по вопросу о взаимном влиянии элементов в химических соединениях, стр. 83. Уч. зап. Каз. унив., 1869 г. Приложение. Курсив подлинника [8].

запасом химической энергии, как хлор, кислород или группа нитро и т. п.

Из общего рассмотрения всех известных тогда химических превращений нельзя было, напротив, не придти к убеждению в общности явления. В случаях с хлором и т. п. влияние проявляется лишь в более резкой и потому легче наблюдаемой форме. В последствии с каждым годом, приносившим новые интересные в этом отношении факты, все более и более оправдывалась установленная *общая* формулировка, которую можно еще выразить, сказав, что *остаточное углеродное сродство становится тем подвижнее, тем легче способным вступать в химическое взаимодействие, чем больше углеродного сродства потрачено на связь с другими атомами* безразлично какого бы то ни было характера, а в том числе и других углеродов.

Так как то же самое наблюдается вообще для всех многоатомных элементов, то формула получает гораздо более широкое значение и должна быть превращена в следующую. *Остаточное сродство каждого многоатомного элемента становится тем более способным вступать в химическое взаимодействие, чем больше элементарный атом истратит сродства с другими атомами*[9]. При такой общей формулировке должно быть, однако, более обращено внимания на особенности характера каждого многоатомного элемента. Иногда эти особенности могут быть таковы, что будут до некоторой степени маскировать правильность общей формулы.

Я не имею возможности останавливаться здесь далее на этом вопросе, несмотря на все его всестороннее значение. Общие исходные основания изложены в моей брошюре «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов и пр.». Но они требуют теперь дальнейшего развития, к чему я намерен возвратиться впоследствии[10]. Для иллюстрации моей мысли приведу только один пример. Когда была открыта азотистоводородная кислота, то всех смутила легкая способность ее обменивать свой водород, в особенности на металлы. С разных сторон предложены были различные объяснения. Но с точки зрения теории взаимного влияния

свойства этой химической частицы определялись сразу и были вполне понятны. Последний водородный атом[11], находясь под усиленным влиянием азота, должен обладать особенно легкой подвижностью, как видно из формулы $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!> NH$. В то же время индивидуальные свойства характеризуют его[12] как элемент, мало способный связываться друг с другом. Отсюда неустойчивость частицы азотистоводородной кислоты.

Но мы имеем, в особенности в углеродных ⟨соединениях⟩, часто дело не со свободными единицами сродства, а ⟨с⟩ уже связанными другими элементами, на которых это влияние отражается в большей или меньшей степени, в зависимости от их индивидуальных свойств. Если чаще приходится приводить примеры из водородистых соединений, то лишь потому, что они представляют случаи более простые. Вот почему, говоря о подвижности или более легкой замещаемости водорода, следует не забывать, что подвижность обусловливается не водородом собственно, а по преимуществу свойствами той единицы сродства многоатомного элемента, с которой он связан. Для рассмотрения характера остаточного углеродного сродства некоторое удобство представляют непредельные соединения. В них вторичные и третичные связи в значительной мере напоминают свободное сродство. Недаром их долгое время рассматривали как обладающих свободным сродством, пока законность выделения элементов от соседних углеродов не заставила принять двойные и тройные связи. В пользу такого взгляда потом явились и другие доводы на основании изучения некоторых физических свойств. Существование каждой химической частицы, начиная с элементарных до самых сложных, есть, несомненно, результат взаимодействия химической энергии при определенных физических условиях. Оставляя пока в стороне последние, вследствие малоизвестности их влияния на форму проявления химической энергии в каждой частице в отдельности, мы можем пока рассуждать лишь о влияниях химических, как нам ближе известных. С этой, химической, точки зрения мы должны

признать, что существование частицы с известными в данный момент свойствами есть результат взаимного влияния ее атомов. При определенных условиях влияния эти должны уравновешиваться одинаковым образом, иначе мы не могли бы себе представить, почему при одних и тех же условиях частица является нам всегда с одними и теми же свойствами.

Изучение этих условий есть одна из главных проблем химии. Чтобы обозначить в немногих словах эту важную химическую задачу, мы назовем ее *принципом химического равновесия.*

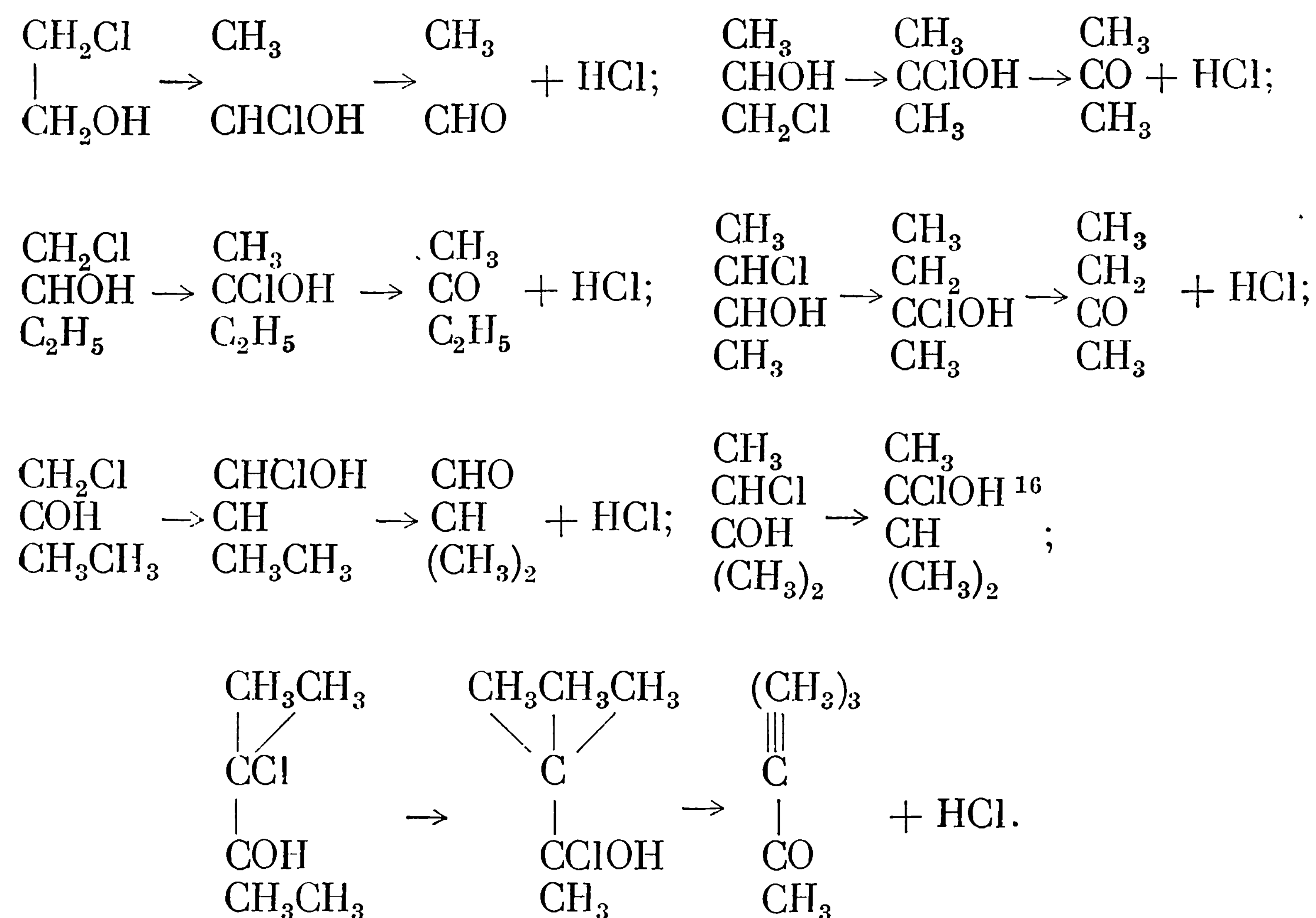
Все положения и формулы, о которых упоминалось выше, а также и другие, им подобные, составляют более или менее частное применение общего принципа химического равновесия.

В приложении к рассматриваемым нами случаям общий «принцип» выразится в такой частной форме: *как скоро большая часть углеродного сродства связана сродством других углеродов, то остаточное сродство получает наклонность к взаимодействию преимущественно с углеродом*[13].

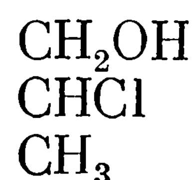
Вот что вызывает в пинаконах или ⟨их⟩ хлоргидринах передвижение углеводородной группы от одного углерода к другому, несмотря на то, что четвертые единицы их сродства связаны таким энергичным сродством, как сродство стоящих при них кислородов или хлора (см. I)[14]. Очевидно, что в пинаколинах, где один углерод связан с четырьмя другими углеродами, мы имеем более устойчивую форму распределения углеродных сродств, аналогичную той, которую имеют четвертичные углеводороды CR_4. Последние сопротивляются, например, действию самой крепкой азотной кислоты, хотя бы R содержал вторичные водороды. Что касается передвижения фенилов к одному углероду в ⟨ди⟩хлордифенилгликоле[15] и бензиле, то хотя в них только по две единицы сродства средних углеродов связаны с другими углеродами и остаточное сродство не так подвижно, как в пинаколинах, но перегруппировка радикалов вызывается здесь свойством фенила, являющегося обыкновенно углеродным радикалом по преимуществу. Фенил влияет на остаточное сродство

связанного с ним углерода всегда несравненно сильнее, чем любой алифатический радикал.

Применяя *принцип химического равновесия* к реакциям перехода α-окисей в алдегиды и кетоны, мы получаем возможность подвести эти совершенно сходные превращения *все* под одну общую схему:



Необходимо, однако, сделать следующую *существенную* оговорку. Возможно, что, при сравнительно довольно высокой температуре превращения хлоргидринов, реакция происходит между веществами изомерного строения, например



Влияние температуры на порядок присоединения HCl к окисям совершенно не известно, и если во время реакции образуются частию окиси, то обратное присоединение к ним соляной кислоты может при нагревании совершаться в обратном порядке. Постоянство водных гликолов при сильном нагревании говорит как бы против допущенного нами перемещения гидроксила при изомеризации некоторых окисей. Но оговорка имеет значение лишь для вопроса о порядке присоединения; сущности же нашей мысли, выраженной приведенными схемами, она не касается.

В хлоргидрине этилена частица представляет довольно устойчивое равновесие вследствие близости свойств OH и Cl, и потому превращение ее идет труднее, чем других гомологов. В пропилене и бутилене превращение совершается легче, но зато строение их обусловливает возможность реакции в двух направлениях, с преимущественным в сторону *наибольшего равновесия химического сродства*. Поэтому их хлоргидрины хотя дают преимущественно кетоны, но в то же время получаются и соответствующие алдегиды. Напротив, при хлоргидринах псевдобутилена и всех остальных реакция возможна только в одном направлении, что и подтверждается опытами К. Красуского.

Химия настоящего не может уже довольствоваться эмпирическими наблюдениями, руководясь только аналогиями и в лучших лишь случаях некоторыми законностями, найденными опять-таки по преимуществу эмпирически. Она требует общих законов. Последние могут иногда являться как свод законов частных. Теория химического строения сделала значительный шаг вперед сравнительно с тем, что давали химии аналогии Жерара. Она предсказывала возможность существования новых комбинаций элементов, совершенно неизвестных, между тем как аналогии, по самому смыслу этого слова, предполагают всегда уже нечто известное. Но, будучи чисто механической, построенной лишь на внешней возможности различных

сочетаний элементов на основании их атомности, теория строения не могла, однако, обойтись без аналогий, ибо она не могла ручаться за возможность существования каждой комбинации в действительности. Не касаясь свойств элементов, теория эта не в силах была также предвидеть как условий образования той или другой комбинации, так и способности ее к известным превращениям [17]. Для этого требуются законы, разъясняющие проявление химической энергии. Такие законы составляют настоятельную потребность современной химии, и, кажется, что для выработки их накопился уже достаточный материал. Вот почему я позволил себе высказать здесь некоторые, давно занимавшие меня мысли и соображения, думая, что более разносторонняя и непредубежденная проверка их может способствовать к выяснению общих законов химических превращений.

Москва, 3 ноября 1902 г.



ХИМИЯ НЕФТИ



ИССЛЕДОВАНИЕ КАВКАЗСКОЙ НЕФТИ[1]

(Совместно с В. Н. Оглоблиным)

Журнал Русского физико-химического общества,
1883, *15*, 237—268; 307—354

Первые исследования, имеющие отношение к химии кавказской нефти, принадлежат Гебелю. В своем сочинении Reise in die Steppen des südlichen Russlands, Bd. II, SS. 138 и 146[2], он приводит результаты исследования газов, выделяемых грязными вулканами Тамани, и состав воды нефтяных источников и грязных вулканов. Для газов одного из исследованных им вулканов он нашел следующий состав:

5,08	CO
13,76	C_2H_4
79,16	CH_4
2,00	воздуха
100,00	объемов

Присутствие воздуха Гебель считает случайным.

Вода нефтяного источника уд. в. 1,00754 (14°R) содержала 0,56% NaCl и следы гипса; вода вулкана уд. в. 1,00674 (14°R) содержала 0,44% NaCl и тоже следы гипса.

Первые исследования собственно нефти сделаны были С. К. Девилем*. Он определил удельный вес и коэффициент расширения для нескольких сортов ее, элементарный состав, калорифическую

* St.-Claire Deville, C. r., 1871, *73*, 191.

способность и количество получающихся для различных температур дистиллятов.

Затем Эйхлер* дал тоже несколько указаний количества различных дистиллятов и предпринял исследование кислот, находящихся в нефти и переходящих вместе с углеводородами при отгонке керосина. Исследование это, обещавшее дать интересные результаты для разъяснения некоторых кислородных соединений нефти, к сожалению, осталось неоконченным, и предположение Эйхлера о присутствии здесь высших гомологов кислот жирного ряда следует считать ложным, но присутствие уксусной кислоты несомненно. Углеводороды нефти он относил к ряду C_nH_{2n+2}[3].

Лисенко** в 1878 г. первый обратил внимание на то, что при перегонке кавказского керосина получаются дистилляты, удельный вес которых значительно выше соответственных погонов американского керосина, что было потом подтверждено сравнительными перегонками русского и американского керосинов, сделанными Билем*** и Вильмом. Это резкое отличие нашего керосина привело Лисенко к убеждению в низком качестве его, что скоро ⟨было⟩ опровергнуто практикой, а Биль и Вильм показали, что при одинаковых условиях горения русский керосин дает больше света, чем американский.

В то время как научная разработка русской нефти подвигалась столь медленно, не выходя, за исключением работ Девиля, из сферы элементарных опытов, заводская техника нефтяного дела ушла далеко вперед. Во время всеобщих сетований на судьбу, пославшую нам нефть, из которой нельзя получать так много керосина, как из американской нефти, В. Рагозин рядом настойчивых опытов показал, что присутствие значительного количества высококипящих продуктов, считавшееся недостатком нашей нефти, составляет, напротив, ее громадное преимущество, ибо это дает возможность получить из нее тяжелые масла, представляющие прекрасный сма-

* W. Eichler, Bull. Soc., natur. Moscou, 1874, *48*, 274.
** К. И. Лисенко, Ber., 1878, *11*, 341.
*** Биль, Зап. РТО, 1879, *13*, вып. 1, 43.

зочный материал. Благодаря открытию Рагозина, нефтяная промышленность получила непредвиденное новое расширение и в настоящее время русское минеральное масло получило уже всемирное значение.

Химические сведения о характере составных частей нефти, однако, ни на шаг не подвинулись вперед, несмотря на важное промышленное открытие Рагозина. Но вскоре благодаря его инициативе Шютценбергер в Париже начал, вместе с техником завода товарищества Рагозин и К° г. Иониным, исследования кавказской нефти. Вслед за сим, при содействии того же товарищества, мы предприняли работу в том же направлении.

В это время появилась работа Бейльштейна и Курбатова*, касавшаяся вопроса по существу. Мы остановимся на ней долее, потому что результаты ее формулированы авторами так, что имеют в виду дать как бы вполне категорическое разрешение самых существенных вопросов относительно свойств и химического характера почти всех составных частей русской нефти.

Из их работы мы можем извлечь следующие факты и выводы.

1) Сравнивая удельный вес соответственных погонов углеводородов, кипящих до 130°, с удельным весом гексана и гептана американской нефти, они пришли к тому же заключению, как Лисенко и Биль, т. е. что углеводороды нашей нефти, кипящие при одинаковой температуре с американскими, имеют более высокий удельный вес.

2) Из исследования действия дымящей серной кислоты на нефтяной погон, кипящий после нескольких перегонок при 80—85°, они заключили, что *кавказская нефть не содержит ароматических углеводородов*.

3) Анализы нескольких дистиллятов дали им основание заключить, что углеводороды кавказской нефти менее богаты водородом в сравнении с углеводородами американской нефти и все имеют состав C_nH_{2n}.

---

* Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ber., 1880, *13*, 1818.

4) На основаниях, которые мы изложим в конце этой статьи, они утверждают, что *углеводороды* C_nH_{2n} *тождественны с гексагидрогенизированными гомологами бензола.*

5) Углеводород, кипящий 115—120°, есть гексагидроксилол, потому что дает тринитроизоксилол. Ошибочность этого заключения показана ниже.

6) Хотя из фракции 95—100° они не получили нитротолуола, тем не менее считают ее состоявшей главным образом из гексагидротолуола, который кипит 97°. После действия на нее азотной кислоты уд. в. 1,38 они получили $C_7H_{13}NO_2$, а оставшийся неизмененным углеводород имел постоянную точку кипения 101—103°, и по анализу и по плотности пара они приняли его за гексагидротолуол C_7H_{14}. На это следует заметить, что образование нитротела $C_7H_{13}NO_2$, напротив, противоречит мнению, что углеводород, из которого оно произошло, есть гексагидрогенизированный толуол, так как все известные его гомологи легко переходят в соответствующие ароматические нитропродукты и для них неизвестны продукты прямого замещения без потери шести водородов. Точка кипения их углеводорода тоже не отвечает точке кипения гексагидротолуола, который кипит 97°.

7) Хромовый ангидрид и марганцевокалиевая соль не окисляют этих углеводородов.

8) Бейльштейн и Курбатов показали также, что нефтяные углеводороды *не вступают в прямые соединения с бромом* и не дают характерных продуктов окисления, в чем они также усматривают подтверждение своего взгляда, что они тождественны с гексагидрогенизированными углеводородами. Впоследствии, когда мы сделали наше первое краткое сообщение Русскому химическому обществу, где между прочим говорили и о действии серной кислоты на нефтяные углеводороды, Бейльштейн и Курбатов* публиковали свои исследования легких углеводородов нефти Царских Колодцев, близ Тифлиса, в которых они нашли бензол, толуол, пентан, изо-

* Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ber., 1881, *14*, 1620.

пентан, гексан, а также незначительную часть гексагидрогенизированных гомологов бензола, и выводят отсюда заключение, что нефть Центрального Кавказа состоит главным образом из предельных углеводородов, а прикаспийская — из гидрогенизированных бензолов.

К сожалению, эта последняя работа не публикована подробно, а потому и неизвестно, каким образом констатировано присутствие последних углеводородов в смеси с первыми. Существование этого метода оказало бы весьма важное содействие к исследованию нефтяных углеводородов, так как до настоящего времени, сколько нам известно, этот вопрос можно решить только гадательно, на основании определения процентного содержания углерода и водорода*.

Работы этих химиков относятся, таким образом, исключительно к низкокипящим углеводородам, которых вообще в кавказской нефти содержится не много. Из этих выводов справедливо только то, что в бакинской нефти много углеводородов C_nH_{2n}, не вступающих в прямые соединения с бромом. Честь установления этого интересного факта бесспорно принадлежит Бейльштейну и Курбатову, но химический характер этих углеводородов определен ими ошибочно.

Почти одновременно с этими работами производили свои исследования Шютценбергер и Ионин**, которые коснулись всех углеводородов, даже кипящих гораздо выше 360°. Обрабатывая погоны

---

* После того как наша работа была отправлена в Петербургский университет на конкурс, появилась подробная работа Бейльштейна и Курбатова (ЖРХО, 1883, *15*, 5). В ней, однако, не находится новых фактических данных, подтверждающих прежние выводы авторов. Относительно нефти Царских Колодцев из этой работы видно, что пентан и изопентан определены только по температурам кипения и удельному весу, но не упомянуто, что продукт предварительно обработан дымящей серной кислотой. Хотя присутствие пентана весьма вероятно, но на основании существующих данных о нем нельзя еще делать положительного вывода. О присутствии в нефти Царских Колодцев гексагидрогенизированных углеводородов Б⟨ейльштейн⟩ и К⟨урбатов⟩ заключают из образования тринитроизоксилола из порции 115—120°. Ошибочность такого приема указана будет ниже. Но весьма вероятно, что углеводороды C_nH_{2n} содержатся в нефти Центрального Кавказа.

** P. Schützenberger, N. Ionine, C. r., 1880, *91*, 823.

дымящей серной кислотой, затем дымящей азотной и перегоняя над натрием, они доказали, что все очищенные таким образом углеводороды нефти имеют состав близкий к C_nH_{2n} и разделяют вполне мнение Бейльштейна и Курбатова о химической их природе. Чтобы указать на сходство и различие гексагидрогенизированных углеводородов с парафинами, они предлагают назвать их *парафенами*. Охлоряя эти углеводороды, им не удалось получить постоянных продуктов; их хлоросубституты разлагались при перегонке даже под уменьшенным давлением. С алкогольным раствором едкого кали и уксуснокислым калием они реагировали на холоду, образуя гуминовые продукты.

Густавсон*, действуя бромистым алюминием в присутствии бромистого водорода на различные погоны русской и американской нефти, наблюдал весьма оригинальное распадение на газообразные углеводороды, главным образом предельные; одновременно с этим получается соединение с бромистым алюминием постоянно одинакового состава $AlBr_3C_4H_8$, все равно, будет ли взят в реакцию гексан, или парафин, или какой-нибудь дистиллят русского керосина.

Чтобы закончить наш обзор, остается еще упомянуть о наблюдениях Д. Менделеева**, который, исследуя шесть различных сортов бакинской нефти, нашел, что после 4—5 фракционировок у всех их продукт, кипящий при 100—105°, имеет уд. в. 0,751—0,756 (15°). Факт этот интересен в том отношении, что дает право думать, что различный удельный вес нефти, полученной из различных скважин, обусловливается не различием химического состава образующей ее смеси, а лишь различным количеством частей, имеющих известную температуру кипения.

Вот достаточно полная картина наших сведений о кавказской нефти. Мы не упоминаем об исследованиях дегтя, получаемого при добывании нефтяного газа, а равно и о тех, которые еще не представлены в законченной форме со всеми необходимыми цифровыми данными и имеют пока лишь техническое значение.

---

* Г. Г. Густавсон, ЖРХО, 1881, *13*, 149.

** Д. И. Менделеев, ЖРХО, 1882, *14*, 54 [4].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СЫРОЙ НЕФТИ

Коэффициент расширения. Определение коэффициента расширения для нефти различных сортов сделано было Девилем с достаточной точностью; мы сочли, однако, небесполезным прибавить сюда еще новые данные, ибо происхождение материала, которым пользовался французский ученый, не определено вполне точно и едва ли можно сомневаться, что он был собран и доставлен в Париж со всеми необходимыми в этом случае предосторожностями. С другой стороны, коэффициент расширения в зависимости от удельного веса имеет настолько важное практическое значение, что прибавка всякого нового наблюдения дает возможность получить более верный общий вывод. Нефть, которой мы пользовались как для этих, так

Нефть балаханская

T				Удельный вес относительно воды при 4°	Коэффициент расширения
	88,7728		82,7323		
I. 0° пикном.	33,7688		33,7683		
вес воды	55,0040	нефти	48,9640	0,8900	
39,8°	88,4197		81,2947		0,000784
	33,7688		33,7683		
воды	54,6509	нефти	48,5264	0,8631	
	88,7728		82,7322		
II. 0° пикном.	33,7678		33,7675		
воды	55,0050	нефти	48,9647	0,8900	
39,8°	88,4190		81,2944		0,000784
	33,7678		33,7675		
воды	54,6512	нефти	47,5269	0,8631	

и для всех других опытов, где требовался сырой продукт, была доставлена нам с одной из скважин, принадлежащих г. Бенкендорф. Она накачивалась непосредственно в герметически закупоривающийся железный боченок и в таком виде доставлена в Москву. Что она не претерпела в пути изменения, доказывается тем, что удельный вес ее по ареометру у скважины равнялся 0,871 при 18,5°R, в Москве при той же температуре, определенный пикнометром,

равнялся 0,8734. Разница в 0,002 может быть объяснена недостаточной точностью ареометра, а также и небольшой потерей нефтью растворенных в ней газов, ибо при вскрытии боченка в нем замечено некоторое давление. К сожалению, второй образчик, нефть закаспийская с так называемой нефтяной горы, доставлен в обыкновенной стеклянной бутылке, закупоренной хорошей пробкой. Он, очевидно, собран без особых предосторожностей.

Температура 39,8°, установившаяся случайно, принята потому, что около 50° испарение делает взвешивания, по мнению Коппа, менее точными. При определении коэффициента расширения принимался во внимание коэффициент расширения стекла пикнометра, который из двух опытов найден равным 0,000007975, что близко подходит к величине, найденной Реньо для хрусталя,— 0,000007766. С. К.Девиль принимал 0,00000866. Марек при своих вычислениях принимал 0,00000800.

Приведем двадцать определений С. К. Девиля и наши в нисходящем порядке удельных весов, заимствуя эти цифры у Лисенко (Нефтяное производство)[5].

Достаточно одного взгляда на эту таблицу <см. стр. 337>, чтобы видеть, как в общих чертах коэффициент расширения стремится к понижению по мере того, как возвышается удельный вес нефти, независимо от ее происхождения. Нет сомнения, что разница в химическом составе должна отражаться на этой величине, но очевидно, что влияние это слабо. Оно, по всей вероятности, отражается в тех примерах, где замечается некоторое уклонение от общей правильности, как, например, в № 4, 5, 8, 9, 10, 15 и др.

Весьма также было бы интересно сравнить коэффициенты расширения нефти с коэффициентами расширения растительных масел, но мы не нашли для этого достаточных данных. Приводим величину только для одного* оливкового масла. Удельный вес?, коэффициент расширения 0,000798. У Гесслер-Писко** удельный

* A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, Leipzig, 2-te Aufl., 1875, S. 81.

** F. Hessler-F. J. Pisko, Lehrbuch der technisch. Phys., Wien, 3-te Aufl., Bd. II, 1866, Tab. VII, S. XXXIII.

№		Удельный вес < при >0°	α
1.	Нефть из Пармы (Neviana de Bosi)	0,809	0,000963?
2.	» легкая пенсильванская . . .	0,816	0,00084
3.	» продажная американская . .	0,820	0,00086
4.	» канадская	0,828	0,000883
5.	» из Швабвейлера	0,829	0,000843
6.	» из Виргинии	0,841	0,000839
7.	» канадская	0,844	0,001000?
8.	» из Швабвейлера	0,861	0,000858
9.	» валашская	0,862	0,000808
10.	» Восточной Галиции	0,870	0,000813
11.	» индейская (Рангун)	0,875	0,000774
12.	» кавказская	0,882	0,000817
13.	» Западной Галиции	0,885	0,000775
14.	» Огейо	0,887	0,000748
15.	» кавказская Бенкендорфа . .	0,890	0,000784
16.	» ганноверская, Едесса	0,892	0,000772
17.	» эльзасская, Бехельброн . .	0,892	0,000793
18.	» валашская	0,901	0,000748
19.	» ганноверская, Оберг	0,944	0,000662
20.	» » Витце	0,955	0,000641
21.	» эльзасская, Бехельброн . . .	0,968	0,000698

вес обыкновенного желтого оливкового масла дан 0,915 (t+17,2°). По Мунке*, средний коэффициент для перегнанной нефти уд. в. 0,78125, при 12,5°, в пределах 56°=0,001049; для миндального масла (уд. в. 0,9178 и 0,92, t?) 0,000766. Судя по этим примерам, нефть соответствующего удельного веса имеет меньший коэффициент.

Франкенгейм** дает для петролея, уд. в. при 0° 0,8467,— 0,000969.

Сравнивая удельный вес нефти большинства источников Апшеронского полуострова с пенсильванской нефтью, давно уже заметили, что кавказская нефть тяжелее американской; для последней удельный вес варьирует главным образом в пределах 0,816—0,850,

---

* O. Marbach, Physikalisches Lexikon, 2-te Aufl., Bd. I, Leipzig, 1850, 600.
** M. L. Frankenheim, Pogg. Ann., 1847, *72*, 425.

а для бакинской — от 0,855 до 0,885 и выше; средину между кавказской и американской занимает галицийская нефть, имеющая средний удельный вес от 0,835 до 0,875.

Соответственно удельным весам природной нефти, количество ниже кипящих частей в американской нефти гораздо значительнее, чем в бакинской, хотя эта правильная зависимость иногда нарушается. Например, Перутц* получил из американской нефти уд. в. 0,830 ⟨при⟩ 17,5°:

от 60 до 200°	22%	37%
» 200 » 309	15	

Между тем как Вейль из нефти почти одинакового уд. в. 0,827 получил:

от 65 до 200°	35%	85%
» 200 » 315	50	

Эйхлер** из апшеронской нефти уд. в. 0,870 получил:

до 100°	0,5%	43,5%
от 100 » 200	15	
» 200 » 300	28	

Из нефти уд. в. 0,891:

до 120°	1%	26%
» 200	13	
от 200 » 280	12	

Сравнение нашей нефти с пенсильванской во всех случаях касалось только процентного выхода различных дистиллятов, причем сравнивались или одни точки кипения, или удельные веса, между тем как известно, что удельные веса соответствующих дистиллятов кавказской нефти гораздо выше, чем американской. Это было в первый раз указано Лисенко при сравнении различных погонов русского и американского керосинов, но для погонов сырой нефти сравнительных опытов не существует. Для полноты сравнения

* К. И. Лисенко, Нефтяное производство, составленное по новейшим данным, СПб., 1878, стр. 45.

** W. Eichler, Bull. Soc. natur., Moscou, 1874, *48*, 289.

мы приводим величины, полученные для нефти Бенкендорфа уд. в. 0,882 при +17° и рядом с ними данные Боллея для пенсильванской нефти уд. в. 0,816. Начало кипения 120° в парах и 180° в жидкости.

		Удельный вес < при > +16°	Американская < нефть >		Удельный вес
От 120 до 150°	0,5%		до 150°	19,7 %	
» 150 » 200	10,9	0,786	150—200	8,85	0,757
» 200 » 250	12,8	0,824	200—250	15,23	0,788
» 250 » 320	24,7	0,861	до 350	20,70	0,809
	47%			64,46%	

Обыкновенно принимают, что кроме высокого удельного веса, составные части нашей нефти существенно отличаются еще тем, что содержат сравнительно весьма мало парафинов, застывающих при обыкновенной температуре или при охлаждении, но это справедливо только для известных погонов, общее же содержание твердых частей до сих пор никем еще не было определено, но, судя по выходам парафиновой массы (себонафта), количество их в нефти балаханской площади даже более, чем в пенсильванской, и, повидимому, ближе подходит к галицийской. Твердые парафины американской нефти нетрудно получить даже из керосина. При перегонке одного образца мы получили 15% кипящих выше 360° и застывающих при 0°. Между тем как погоны русской нефти, кипящие гораздо выше, не дают при 0° ни малейшего осадка. Но если принять во внимание, что после отгона керосина и смазочных масел остается около 20% дегтя, который при перегонке дает около 40% парафиновой массы, то очевидно, что господствующее мнение о незначительном содержании парафина в кавказской нефти оказывается совершенно ложным. Но твердые углеводороды нашей нефти, очевидно, гораздо менее летучи и, по всей вероятности, иного химического характера.

Круговая поляризация. Присутствие или отсутствие способности у некоторых составных частей нефти вращать поляризованный луч составляет, очевидно, свойство, весьма интересное с точки зрения

различных теорий происхождения этого природного продукта. Так как можно ожидать, что при перегонке, в особенности высоко кипящих частей, способность вращения могла утратиться, то для испытания была взята так называемая белая кавказская нефть, имеющая желтый цвет, который она теряет только отчасти при фильтровании чрез животный уголь. Обесцвеченная до такой степени, что при длине столба в 200 мм поле зрения поляризационного аппарата наблюдалось достаточно ясно, наша нефть *не дала никакого отклонения.* То же повторилось и для различных дистиллятов совершенно бесцветных.

Растворимость. Нефть, а тем более остатки, как известно, в воде нерастворимы, но не абсолютно. Вода получает от нефти свойственный ей запах, и в присутствии серной кислоты легко констатировать в ней с помощью хамелеона органические вещества; в нефти, как и вообще в нефтяных углеводородах, вода растворяется весьма заметно и притом в большем количестве в низших дистиллятах. Нефтяные углеводороды, подобно вообще углеводородам, весьма гигроскопичны, и достаточно весьма непродолжительного соприкосновения с воздухом, чтобы продукт при новой перегонке показал присутствие воды, которая не удаляется натрием, но удобнее всего хлористым кальцием. В крепком алкоголе (98°) нефть растворяется не сполна; остаются смолистые продукты, нерастворимые даже в весьма значительном количестве спирта. Нефтяные остатки, естественно, еще труднее растворяются, чем нефть, и вообще растворимость нефтяных углеводородов пропорциональна их температуре кипения. Крепкая уксусная кислота растворяет их легче спирта. Сполна и легко растворяется как нефть, так и остатки в эфире.

Интересна способность нефти растворять различные минеральные вещества, как показывает определение золы в остатках. Так как нефть содержит свободные кислоты, то очевидно, что металлы находятся в растворе в виде солей. Это свойство углеводородов неизвестно еще в органической химии, а между тем несомненно, что нефтяные углеводороды способны растворять не только соли, но и окислы, но только, повидимому, в присутствии кислородных со-

единений, так как после продолжительного кипячения с натрием углеводороды не окрашиваются уже окислами железа и меди. Сернистые металлы тоже, повидимому, растворимы, по крайней мере мы можем сказать это относительно сернистого свинца. Энглер также заметил, что многие металлы растворяются в нефти в присутствии воздуха, образуя кислоты (Ber., 1879, *12*, 2186). Фоль говорит, что парные кислоты, образуемые серной кислотой с частью парафинового масла, не разлагаются щелочью, но дают соли, которые не совершенно нерастворимы в масле (Wagner's Jahr., *1866*, 676). Эти парные кислоты суть, без сомнения, сульфокислоты, о которых будет сказано ниже. На растворяющей способности углеводородов очевидно основывается употребление керосина для очищения металлов от ржавчины.

Представляя смесь углеводородов, нефть, очевидно, должна обладать способностью растворять газообразные углеводороды, и притом последние должны растворяться тем легче, чем богаче углеродом и чем легче они переходят из газообразного в капельно жидкое состояние. Наши опыты, относящиеся к некоторым нефтяным дистиллятам, вполне подтверждают эти соображения. Предварительный опыт показал, что масло уд. в. 0,891 при +17° (олеонафт № II Товарищества Рагозин и К°) поглощает легко изобутилен, увеличиваясь в объеме так, что 30 куб. см расширились приблизительно до 35,2 куб. см и имели уд. в. 0,8658. Второй, более тщательно произведенный опыт дал следующий результат: 25 куб. см масла при полном насыщении изобутиленом увеличились до 30 куб. см. При нагревании в колбе газ сначала выделяется легко, но под конец выделение замедляется и требует постепенно усиливающегося нагревания, так что последние части газа выделялись около начала кипения масла (280°). Получено 1100 куб. см газа, что отвечает 44 объемам на один объем. На каждый объем увеличения приходились 220 объемов газа. Чтобы определить, в каком отношении это прибавление объема находится к объему, который получится, если соответствующее количество изобутилена привести в жидкое состояние, сделано было следующее определение: 18 куб. см конденсированного

изобутилена дали 4500 куб. см газа, т. е. 1 объем жидкого отвечает приблизительно 250 объемам газообразного бутилена при обыкновенной температуре. Если принять во внимание необходимую потерю, а также влияние различия в температуре при опытах, которые были обставлены так, чтобы получить лишь приблизительные величины, то оказывается, что *объем масла увеличивается на величину, равную* (*приблизительно*) *той, которая отвечает объему растворенного газа, превращенному в жидкое состояние*. Разница в 30 куб. см, кроме потери и погрешностей измерения, может быть, произошла еще оттого, что не весь бутилен выделился из масла.

30 куб. см углеводорода, выделенного из керосина при первой дефлегмации при 200—280°, после насыщения изобутиленом дали 35,4 куб. см; при +23° удельный вес до насыщения 0,8520, после насыщения — 0,8215 при +17°. В последнем случае окончательное выделение происходило при кипячении с обратным холодильником.

Олеонафт № I уд. в. 0,906 поглощает бутилен сравнительно менее быстро в начале опыта, вследствие значительной густоты своей и меньшей подвижности, препятствующей перемешиванию жидкости, но как скоро масло, растворив газ, становится жиже, то поглощение идет сполна при высоте слоя около 10 куб. см, удельный вес понижается до 0,878.

При пропускании чрез № II пропана предел насыщения наступает гораздо скорее и количество поглощенного газа заметно меньше, чем для бутилена.

Это химико-физическое сродство жидких углеводородов к газообразным, уменьшающееся с упрощением состава последних, вполне удовлетворительно объясняет, почему свободные газы, сопровождающие нефть, состоят обыкновенно преимущественно из метана. Как простейший углеводород метан должен труднее всех прочих растворяться в нефти. +) Приводя* наши наблюдения над растворимостью углеводородных газов в нефтяных погонах, мы высказали, что обилие газов, выделяющихся при отгонке первой половины нефти,

* В. В. Марковников, В. Н. Оглоблин, ЖРХО, 1882, *14*, 39.

зависит не столько от разложения нефти, как думает Д. Менделеев*, сколько от газов, растворенных в ней. В пользу таких объяснений говорит еще и то соображение, что при перегревании стенок аппарата во время отгонки частей, кипящих не выше 320°, трудно допустить, чтобы температура их была гораздо выше 500°, когда только и возможно обильное образование газообразных продуктов. Наше мнение вызвало резкое возражение со стороны Д. Менделеева**. Прежде всего, он пользуется нашим выражением «непостоянство точки кипения нефти» и заявляет, «что этим вопросом не занимался, считая решение его очевидным». Мы совершенно с этим согласны и просим извинения за описку, для каждого, впрочем, очевидную. Мы хотели сказать «углеводородов нефти». Говорить о постоянстве кипения такой смеси, какова нефть, непозволительно. Затем, защищая свой взгляд, Д. Менделеев говорит, что наш опыт, доказавший неизменяемость некоторых углеводородов, выделенных из нефти при нагревании их выше 360°, ничего не доказывает. Мы думаем, что он вполне доказывает то, что мы желали им доказать, т. е. что углеводороды нефти выдерживают температуру гораздо выше их точки кипения, не разлагаясь, следовательно фракционируются не разлагаясь. Мы не ограничились голословным заявлением, а описали опыт настолько подробно, чтобы каждый мог сам сделать из него вывод. Далее Менделеев говорит: «опыт показывает, что выделенные при перегонке газы не способны вновь растворяться в погоне», но, к сожалению, самый опыт не описывает и не дает никакой цитаты. Нам неизвестно в литературе нефти подобного опыта, а потому, за невозможностью отнестись к нему критически, мы обходим этот аргумент молчанием. Относительно *закона*, требующего, чтобы *все* растворенные газы выделялись *при начале* перегонки, мы должны также сказать, что такой закон нам неизвестен, *потому что он не существует и не может существовать*, ибо он стоял бы в прямом противоречии с фактами, столь известными всем химикам, что о них нет надобности распространяться. Кто

* Д. И. Менделеев, ЖРХО, 1881, *13*, 455 [6].

** Д. И. Менделеев, ЖРХО, 1882, *14*, 54 [7].

не знает, что существуют даже такие растворы газов (HCl), которые перегоняются при определенной температуре? Всем известно также, что недостаточно нагреть до кипения воду, чтобы заставить ее выделить содержавшийся в ней воздух; для этого требуется довольно продолжительное кипячение. Столь же мало можно рассчитывать на удаление *всех* газов из жидкости, как это думает Менделеев, помещая ее в разреженное пространство, если в то же время жидкость не подвергается кипячению.— Растворимость газов в жидкостях есть явление весьма сложное, не подчиняющееся простым законам, одинаково применимым ко всем газам и ко всем растворителям. Уже одно то обстоятельство, что коэффициент растворимости для одного и того же газа различен для различных растворителей, и притом не увеличивается пропорционально давлению, как это недавно доказал С. Вроблевский для угольной кислоты и воды (ЖРХО, 1883, *15*, (2), 65), указывает на сложность явлений. Этот опыт прямо противоречит мнению Менделеева, ибо очевидно, что *с уменьшением давления выделение растворенного* CO_2 *должно постепенно задерживаться*. Нет сомнения, что растворимость газов зависит, между прочим, *в значительной степени* от той формы сродства, которая обусловливает взаимную растворимость жидкостей; и для газов, как и для жидкостей, существует, вероятно, зависимость от химического состава. Газы, сходные по составу с жидкостями, будут легче в них растворяться. Вот почему углеводородные газы способны легко растворяться в нефти, и притом тем легче, чем сложнее их состав, но мы думаем, что на коэффициент растворимости влияет также и степень сжижаемости газов ++). Это же частичное сродство составляет затруднение для разделения углеводородов при фракционированной перегонке, хотя бы точки кипения их представляли значительный интервал. Влияние упругости пара и его плотности на трудность разделения гомологов, на которое указывает Ванклин (Н. Н. Любавин, Физическая химия, СПб., 1876—1877, т. I, стр. 262), конечно, и здесь имеет место, но эта причина не может служить для объяснения, почему газообразный бутилен остается в жидкости при 200°, когда упругость его пара при этой температуре весьма велика,

а также почему нефтяные остатки, из которых отогнан керосин при 300—320°, содержат еще значительное количество углеводородов, кипящих от 120°. Таким образом, мы остаемся при высказанном нами мнении, что часть газов, выделяющихся при перегонке нефти, находилась в нефти в растворенном состоянии, и только при перегонке очень высоко кипящих частей, может быть, образуются также газообразные продукты разложения. При многочисленных перегонках, которые нам приходилось делать не только для частей нефти, кипящих в пределах ртутного термометра, но и выше, мы никогда не наблюдали признаков разложения с образованием газов[8].

Между другими своеобразными свойствами нефти обращает на себя внимание также малая диффузионная способность ее составных частей. При перегонке астралина, кипящего 200—360°, замечено было, что дистиллят располагается слоями, весьма резко отделяющимися один от другого, если заставить его стекать спокойно по стенкам приемника. Слои эти остаются, не смешиваясь, довольно продолжительное время, хотя различие между их удельными весами не особенно значительно, как показывает следующий опыт. 100 г астралина перегонялись с дефлегматором, и дистиллят собран в цилиндрическую разделительную воронку, причем получилось 5 слоев следующих удельных весов:

		Разность
Нижний слой 1-й	уд. в.—0,8578	0,0079
2-й	0,8499	
3-й	0,8460	0,0039
4-й	0,8412	0,0048
5-й	0,8380	0,0032

Интересно было бы выяснить, почему при таких условиях, когда вместе с постепенным возвышением температуры кипения удельный вес повышается тоже постепенно, тем не менее происходит весьма резкое разделение слоев. Зависит ли это явление только оттого, что в интервалах, отвечающих слоям, существует некоторое постоянство температуры кипения, или это обусловливается значительной разницей химического состава слоев?

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Элементарный состав нефти. С. К. Девиль дает несколько определений углерода и водорода для сырой кавказской нефти и недостаток относит к кислороду. Таким образом, для нефти удельного веса при 0° 0,882 и 0,884 анализ не показывает содержания кислорода. Тот же результат получился и у нас для нефти Бенкендорфа:

	I. 0,3050 г	дали CO_2	0,9692,	H_2O	0,3665
	II. 0,2632 »	» »	0,8557	»	0,3190
	III. 0,2787 »	» »	0,8880	»	0,3306
что отвечает:	I.	C — 86,65%,	H — 13,35%		= 100
	II.	C — 87,01	H — 13,22		= 100
	III.	C — 86,89	H — 13,18		= 100

Хотя практика нефтяного дела показывает, что во всех сортах кавказской нефти содержится сера, которая при перегонке ее выделяется отчасти в виде сероводорода, отчасти в виде свободном или, наконец, в виде сернистых органических соединений, придающих погонам иногда весьма неприятный запах, характерный для меркаптанов и сернистых эфиров, но до сих пор не было сделано ни одного количественного определения этого элемента. Наша нефть уже запахом своим показывала, что она в этом отношении весьма чиста, тем не менее определение серы по способу Зауера дало следующий результат:

4,2254 г дали 0,0197 сернокислого барита, что отвечает 0,064% S.

Анализы закаспийской нефти дали:

I. 0,2157 г: CO_2 0,6861, H_2O	0,2367 =	C	86,75%,	H 12,19%	= 98,94
II. 0,1370 » CO_2 0,4364, H_2O	0,1503 =	C	86,87,	H 12,19%	= 99,06
III. 2,8237 » дали 0,033 SO_4Ba		S			0,16
		O			0,9—0,8

Очевидно, что закаспийская нефть, по удельному весу сходная с нефтяными остатками, и по элементарному своему составу близка к этому продукту.

Вследствие довольно значительной растворимости серы в нефтяных углеводородах нет сомнения, что бóльшая часть ее содержится в нефти в свободном состоянии и, действуя при высокой температуре на органические вещества, дает начало сероводороду, который всегда выделяется в большем количестве при перегонке на смазочные масла, чем на керосин. Наблюдения, сделанные на заводе, показали, что с начала и до конца перегонки перегретым паром остатков происходит образование сероводорода, но количество его увеличивается в то время, когда отгоняется самое тяжелое машинное масло, а затем к концу гонки опять уменьшается, очевидно, вследствие того, что бóльшая часть серы уже прореагировала. Замечательно, что одновременно с сероводородом образуется также и сернистая кислота, и даже в количестве более значительном, чем первый. Когда от взаимодействия этих двух веществ в воде, сопровождающей погон, сероводород разрушится, перейдя в тионовые кислоты и свободную серу, остаток сернистой кислоты легко открывается в виде серной кислоты после взбалтывания дистилляционной воды с воздухом. Сернистая кислота развивается преимущественно в начале и в конце перегонки остатков, в средине же ее содержится так мало, что вся она разлагается сероводородом.

При сожигании нефти получается зола, содержащая различные металлические окислы; так как количество ее вообще незначительно, то мы определили золу только для нефтяных остатков, где должны концентрироваться все минеральные вещества, находящиеся в нефти. Сожигание *профильтрованных* остатков дало 0,14% золы. Среднее количество остатков получается из нефти около 66%, то⟨гда⟩ среднее содержание золы в нефти будет около 0,09%. Она состоит главным образом из извести и окиси железа, затем найдено небольшое количество глинозема, меди и следы серебра.

Приводим здесь также анализ так называемого кокса, который остается после перегонки на голом огне тех частей нефти, которые уже с трудом перегоняются перегретым паром и составляют на масляных заводах так называемый деготь, или недогон. Перегонка этого дегтя сопровождается значительным разложением и обугливанием.

Сожжение показало, что этот уголь (кокс) содержит С—90,70%, Н—4,98%, золы — 2,5%, S—0,7% и О—1,2%. При прокаливании в закрытом тигле оставляет 92,2% кокса неспекающегося.

Определение кислотных частей. Метод, примененный нами, должен был указать не только кислоты, находящиеся в свободном состоянии, но также и те, которые были в виде солей и эфиров, если только последние находятся в нефти. Он состоял в обработке нефтяных остатков и нефти алкогольным раствором едкого кали.

700 г остатков нагревались при 90° с концентрированным алкогольным раствором едкого кали в течение трех дней при частом взбалтывании смеси. Затем спирт отогнан из масляной бани при 115—120°; остаток промыт несколько раз водой, которая выпаривалась при неполной нейтрализации соляной кислоты, а потом сильно подкисленный остаток извлекался эфиром. Эфирная вытяжка при взбалтывании с натровым щелоком образует три слоя: эфирный, содержащий остаток маслообразных углеводородов, нижний — щелочной раствор кислот и средний — черный; последний не смешивается со щелоком, имеет очень неприятный запах, напоминающий меркаптаны, и по разложении соляной кислотой дает очень вонючую смолу, как показали пробы с порцией нефтяных остатков, взятых для предварительного исследования; выделенная кислотою смола только отчасти растворима в соде. Средний слой, содержащий избыток щелочи, высушен на водяной бане и снова извлечен эфиром, затем растворен в воде, в которую пропущен ток угольной кислоты. При этом начинается выделение смолистой массы, которое идет гораздо быстрее при нагревании. Таким образом получено 21 г (3%) смолы, растворимой в едких, но не растворимой в углекислых щелочах. Водный остаток соединен с нижним, щелочным, слоем, выпарен досуха и промыт эфиром. По разложении разведенной серной кислотой эфир извлекает отсюда все нерастворимые маслянистые кислоты и значительную часть уксусной кислоты. Водный маточный раствор при отгонке дал кислый дистиллят, не восстановляющий при кипячении окись ртути (отсутствие муравейной кислоты) и содержащий уксусную кислоту. Эфирная вытяжка кислот взбалты-

валась с слабым раствором чистого едкого натра, который затем подкислялся до слабой щелочной реакции и осаждался при кипении раствором хлористого кальция. По отделении осадка фильтрат при перегонке дал отгон с запахом фенола, присутствие которого констатировано реакцией с бромной водой. Перегонка продолжалась после подкисления небольшим количеством соляной кислоты, причем получились маслянистые капли, трудно растворимые в воде и напоминавшие по запаху этил-кротоновую кислоту; при дальнейшем подкислении перегонявшееся масло имело запах валерьяновой кислоты; затем в перегонном аппарате остаются еще бурые маслообразно-смолистые кислоты, не переходящие с парами воды. +) Из известкового осадка кислота напоминала по запаху каприновую к⟨ислоту⟩. Но это не были кислоты жирного ряда; их серебряные соли сильно разлагались. Количество кислот было слишком незначительно, чтобы можно было думать о разделении их посредством фракционированного осаждения их солей. Ограничившись этими опытами для констатирования присутствия *готовых* кислот в нефти, мы стали искать их в сырых погонах, представляющих несравненно более удобный материал для их получения. До настоящего времени нами испытаны высококипящие части керосинового погона (250—300°), солярного масла и машинного уд. в. 0,9015. Наибольшее количество нами извлечено из керосинового и солярного погонов. В дистилляте, перерабатываемом на машинное масло, кислот очень мало. В первоначальный наш план не входило исследование кислот, но потом, для более полной характеристики нефти, мы сочли необходимым изучить их хотя бы поверхностно, тем более, что полученные нами результаты окисления нефтяных углеводородов заставляли сомневаться в справедливости мнения Эйхлера и Потылицына, что кислоты эти принадлежат к жирным рядам. Потылицын*, исследуя воду, сопровождающую нефть, получил кислоты, судя по его описанию, чрезвычайно напоминающие выделенные нами из нефти. Так как серебряный осадок его кислот быстро почернел, то он заключил, что

* А. Л. Потылицын, ЖРХО, 1882, *14*, 300.

в смеси находится муравейная кислота, между тем как более характерная реакция с окисью ртути не указала нам ее присутствия. Мы не утверждаем отсутствия этой кислоты в нефти, и, может быть, она преимущественно сосредоточивается в воде; мы хотим только обратить внимание на то, что способность разлагаться в особенности при нагревании принадлежит также серебряным солям маслянистых кислот нефти и вообще весьма многих других органических кислот, более или менее летучих с парами воды. Сходство запаха с некоторыми жирными кислотами, действительно, значительно. Ниже мы приведем результаты наших исследований нефтяных кислот, теперь же скажем только, что они, *несомненно, не относятся к жирному ряду*. В воде, сопровождающей нефть, очевидно, должны находиться те же кислоты, как и в нефти [9].

Во всех погонах найдены также вещества фенольного характера, и в самом тяжелом погоне их более, чем кислот. Присутствие их в сырых кислотах заметно уже по запаху; они скоро буреют на воздухе и растворимы только в едких, но не углекислых щелочах ++).

С практической стороны интересно содержание около 3% смолистых веществ. Количество их в различных остатках, по всей вероятности, различно, обусловливаясь первоначальным качеством нефти, и составляет прямую потерю при производстве смазочных масел. Весьма возможно, что качество остатков, сильно влияющее на выходы масел и бо́льшую или меньшую затруднительность их очистки, находится в связи с количеством содержащихся в них смолистых продуктов, и дальнейшие исследования должны показать, насколько полезно для практики, настоящей или будущей, предварительное количественное определение их в продажном материале.

Переходя к выделению и исследованию составных частей нефти, мы считали необходимым ознакомиться предварительно с ними в том виде, как они получаются при перегонке или после некоторых обработок, не имеющих существенного значения для разделения химических индивидуумов, входящих в состав нефти, и лишь иногда косвенно определяющих их свойства. Практика имеет дело всегда с весьма сложными смесями, свойства которых обусловливаются,

конечно, свойствами составных частей и будут вполне разъяснены только тогда, когда каждая из этих частей будет подробно изучена в отдельности, что, без сомнения, наступит не скоро, а между тем некоторые из этих свойств имеют весьма существенное значение как для техники, так и для практических применений различных частей нефти. Вот почему полезно знать эти свойства различных нефтяных погонов, представляющих сумму свойств их составных частей. В этом отношении в литературе русской нефти не существует никаких указаний, равно как и для нефти других месторождений.

Содержание кислорода. Прежде всего мы обратили внимание на содержание кислорода в различных нефтяных погонах. Хотя количество кислородных соединений вообще настолько незначительно, что присутствие их иногда едва указывается элементарным анализом нефти, но в тех частях ее, где они сосредоточиваются в более значительном количестве, значение их становится немаловажным. Приводя результаты анализов, мы должны заметить, что все сожжения для определения углерода и водорода производились в открытой трубке в струе кислорода, что давало возможность получать весьма точные результаты. Это было особенно важно для определения состава чистых углеводородов, а также и при определении кислорода, нередко не превышающего погрешности обыкновенных анализов.

I. Бензин, приготовленный на заводе перегонкой на аппарате Саваля без всякой предварительной обработки реактивами, имел уд. в. 0,738 при 15°. При перегонке в лаборатории для анализа взята часть, кипевшая 75—85°:

0,1755 г вещества дали CO_2 0,5420 г и H_2O 0,2375 г,

что отвечает: C — 84,22%
H — 15,02
O — 0,76

II. Дистиллят 220—230° получен после 4-х фракционированных перегонок из солярного масла, промытого щелочью.

0,3175 г дали CO_2 0,9460 г; H_2O 0,3870 г.

C — 81,25%
H — 13,54
O — 5,21

III. Солярное масло уд. в. 0,880, сырое, полученное заводским способом. Для анализа взята часть, перегонявшаяся при 20 мм давления при 210—220° после промывки щелочью.

Вещества 0,2385 г дали CO_2 0,7506 г; H_2O 0,2825 г.

C — 85,82%
H — 13,15
O — 1,13

IV. Сырой нефтяной заводский погон уд. в. 0,893 (17)°, не промытый щелочью, высушенный хлористым кальцием:

C — 86,72%
H — 12,50
O — 0,78

V. То же, уд. в. 0,900.

Вещества 0,3306 г дали CO_2 1,0513 г; H_2O 0,3722 г.

C — 86,72%
H — 12,50
O — 0,78

VI. То же, уд. в. 0,9045.

C — 86,31%
H — 12,79
O — 1,00

VII. То же, уд. в. 0,915 перегнан при 20 мм давления и для анализа взята часть, кипевшая 280—330°.

Вещества 0,2269 г дали CO_2 0,8235 г; H_2O 0,3050 г.

C — 84,14%
H — 12,69
O — 3,17

Из этих анализов явствует, что низкокипящие части нефти (I), а также те, которые употребляются на выработку смазочных масел (IV, V, VI), содержат незначительное количество кислородных частей. Оно постепенно возрастает с возвышением удельного веса

дистиллята или, что все равно, с возвышением его точки кипения (VI, VII) и, по всей вероятности, всего более содержится в дегте, остающемся после отгона перегретым паром тяжелых смазочных масел, так как здесь сосредоточиваются все смолистые составные части нефти, составляющие 3% нефтяных остатков. Наибольшее количество кислорода содержится в тех частях нефти, которые дают керосин (II). Собственно говоря, солярные масла содержат кислород только потому, что в них находится еще весьма много низкокипящих частей, что видно из вышеприведенных пробных перегонок погонов от 0,865 до 0,895 удельного веса, а также из анализа II продукта, полученного отгонкой из солярного масла. Следовательно, при более тщательной перегонке, соединенной с дефлегмацией, можно, вероятно, получить только в виде углеводородов ту часть нефти, которая составляет промежуток между керосином и смазочными маслами. Что в главной массе керосина, кипящей 200—300°, сосредоточивается значительное количество кислородных производных, и притом нейтрального характера, доказывается следующими анализами погонов, взятых при фракционированной перегонке бакинского керосина при температурах кипения 228 и 215°.

Первый дал по двум анализам:

C —	84,13%	84,48%
H —	13,70	13,47
O —	2,17	2,05

Второй: C — 86,12%; H — 13,33%, O — 0,55%.

Сравнительно меньше кислорода получено потому, что керосин очищается серной кислотой, а также потому, что фракционировка производилась над натрием, так как первоначальная цель ее не имела в виду определение кислорода.

Действие серной кислоты. В нефтяной технике серная кислота имеет очень важное значение. Это, можно сказать, единственный химический реактив, употребляемый для очистки как осветительных, так и смазочных масел, ибо промывка щелочами не составляет самостоятельного приема, а употребляется для удаления кислот,

остающихся в маслах после смешения с серной кислотой. Несмотря, однако, на многолетнюю практику и на миллионы пудов купоросного масла, расходуемых ежегодно на заводах, очищающих как минеральные, так и искусственные масла, получающиеся перегонкой бурого угля, химическая роль ее в этих процессах не только не была разъяснена, но для минеральных масел не было даже и попыток к разъяснению. Те немногие указания, которые встречаются в технической литературе, относятся преимущественно к действию на парафиновое масло, т. е. на сырой продукт для получения парафина; но и здесь мы попадаем в область скорее предположений, а не положительных фактов. Ввиду этого изучение действия серной кислоты заслуживало особенного внимания, но мы скоро убедились, что по отношению к кавказской нефти реакция эта представляет не только технический, но и чисто химический интерес, что́ заставило нас отдать этой части нашей работы довольно значительную часть времени, потому что разъяснение ее может, по нашему мнению, иметь влияние на технические приемы очистки различных дистиллятов.

Ниже мы изложим результаты подробных исследований действия дымящей серной кислоты на различные нефтяные погоны, а теперь проследим только эту реакцию по отношению к обыкновенной и отчасти разведенной серной кислоте.

Дистиллят 220—230°, содержавший 5,20% кислорода уд. в. 0,8305, взбалтывался продолжительное время с купоросным маслом, разведенным половинным объемом воды (на 1 об. погона 3 об. кислоты) сначала при обыкновенной температуре, а потом при нагревании до 70°. Кислота окрасилась в темнокрасный цвет. Масло, промытое содой и высушенное хлористым кальцием, было анализировано:

0,2496 г вещества дали CO_2 — 0,7640 г, H_2O — 0,3078 г
0,3325 » » » CO_2 — 1,0186 » H_2O — 0,4115 »

C	83,47%	83,54%
H	13,70	13,75
O	2,83	2,71

Затем та же порция подвергалась троекратному систематическому действию крепкой серной кислоты в следующем порядке. Сначала взято было на 3 объема масла 1 объем кислоты, последняя отделена и заменена новой, на 255 куб. см масла 110 куб. см кислоты, причем последняя *увеличилась в объеме* на 10 куб. см и на столько же убавилось масла. Отделенное масло 250 куб. см снова взбалтывалось с 100 куб. см кислоты, которая увеличилась в объеме на 1 куб. см. Первая порция кислоты была темнозеленая, а последняя имела лишь зеленоватый цвет, масло же побурело. Каждое взбалтывание продолжалось $^1/_4$ часа. После промывки щелочью и сушки хлористым кальцием оно было перегнано, причем отделены только первые части, содержавшие воду; остальное собрано вместе и анализировано:

0,2960 г дали CO_2 — 0,9227 г; H_2O — 0,3700 г
C — 85,01%
H — 13,88
O — 1,11

После кипячения в течение дня и перегонки над натрием, причем первая водная часть отбрасывалась, остаток снова анализирован:

0,2988 г дали CO_2 — 0,9420 г; H_2O — 0,3700 г
C — 85,97%
H — 13,76

99,73%

Бензин, содержавший 0,76% кислорода, после взбалтывания с равным объемом крепкой кислоты в продолжение 14 часов при слабом нагревании лишился всего кислорода. 0,1450 г <дали> CO_2—0,4560, H_2O — 0,1850, C — 85,75%, H — 14,17%. Для C_nH_{2n} : C—85,78%, H — 14,21%.

Итак, не только отчасти разведенная, но даже концентрированная серная кислота, взятая в значительном избытке, весьма трудно удаляет кислородные соединения, и в этом случае важнее продолжительность действия, а не количество кислоты. Вышеприведенные

анализы двух частей керосина показывают, что и *на практике значительная часть кислородных соединений остается не удаленной.* То же следует сказать и о смазочных маслах.

Весьма чувствительное уменьшение объема масла показывает, что серная кислота извлекает часть находящихся в смеси углеводородов и притом гораздо легче, чем некоторые кислородные соединения. Это, между прочим, доказывается следующими прямыми опытами с различными дистиллятами, лишенными кислородных соединений восемью фракционированными перегонками над натрием. Кислота переменялась три раза и бралась в значительном избытке. Последняя порция ее была обыкновенно окрашена слабо. Тщательно отделенный дистиллят промывали щелочью и взвешивали после сушки.

	Количество погона	Употреблено SO_4H_2	Осталось погона	Потеря в %
260—265°	970 г	55%	830	14,4
265—270°	1642	101	1554	10
280—295°	445	40	385	14

Эта потеря еще не выражает истинной величины всего, что может быть извлечено серной кислотой, которая при этих условиях не удаляет даже всех кислородных соединений, как сказано выше; действительно, дистилляты после этой обработки реагируют еще весьма сильно с нордгаузенской кислотой[10]. Многочисленные опыты показали, что *серная кислота извлекает более тяжелые составные части*, входящие в состав смеси, кипящей при известной температуре, что вполне согласуется с наблюдениями заводской практики. Как значительно падает удельный вес, видно из следующих примеров.

Сырой погон уд. в. 0,913 после продолжительного взбалтывания с 12% купоросного масла, промывки и сушки имел уд. в. 0,907.

Дистиллят 210—220° после предварительной обработки серной

кислотой, промывки, сушки и 4-х фракционировок над Na имел уд. в. 0,830; после обработки 30% дымящей кислотой —уд. в. 0,823.

Погон уд. в. 0,893 после промывки щелоком, сушки и обработки 12% дымящей кислоты имел уд. в. 0,8815. Анализ его до обработки дал C — 86,72%, H — 12,50%, O — 0,78%. После очистки 70% кислоты, причем удельный вес понизился до 0,8700, показал: C — 86,24%, H — 13,63% = 99,87.

Чтобы выяснить точнее действие серной кислоты, т. е. какие углеводородные части извлекает она из смеси, лишенной щелоком и натрием всех кислородных соединений, приводим результаты нескольких анализов различных фракций, полученных многократной перегонкой над металлическим натрием.

Точка кипения	C %	H %	Примечание
200—205	86,50	13,77	Последние три анализа относятся к продуктам, не обработанным натрием, и приводятся здесь по незначительному содержанию в них кислорода.
210—215	86,48	13,68	
230—235	86,55	13,40	
290—300	86,54	13,03	
75—86	84,22	15,02	
Уд. в. 0,893	86,72	12,50	
0,9045	86,31	12,79	

Следует, однако, заметить, что действие натрия не ограничивается только отнятием кислородных соединений. Опыт показал, что при кипячении с ним всех нефтяных погонов образуется студенистая масса, количество которой для некоторых фракций весьма значительно и, повидимому, возрастает с повышением точки кипения продукта. Образование ее продолжается и после того, как анализ уже не показывает содержания кислорода. Чтобы определить, не имеет ли влияния на образование осадка атмосферный кислород, сделан следующий опыт. Углеводород 290—300°, лишенный продолжительным кипячением с натрием кислорода, как показывает приведенный выше анализ, кипятился с этим металлом при постоянном слабом притоке сухой

угольной кислоты. Образование студени шло еще быстрее, чем в прикосновении с воздухом. Что образование осадка не зависит только от высокой температуры, а обусловливается исключительно присутствием натрия, доказывается тем, что из двух порций, нагревавшихся одновременно с металлом и без него, первая дала осадок, а вторая только побурела. Известно, что углеводороды ацетиленового ряда, как показал Бертело, дают при нагревании со щелочными металлами производные, образующиеся замещением части водорода металлом; то же доказано и для некоторых ароматических углеводородов, например, фенилацетилена. При перегонке с натрием полученных нами углеводородов C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10} тоже замечалось образование студени. Очевидно, что натрий, кроме кислородсодержащих частей, удаляет также часть углеводородов, богатых углеродом, так что этим способом можно получить лишь приблизительное представление об относительном содержании углерода и водорода в бескислотных нефтяных продуктах.

Кислота, употреблявшаяся для взбалтывания с нефтяными погонами, после разведения ее значительным количеством воды выделяет на поверхности всегда небольшой слой черного масла сильного ароматического запаха, водная же часть содержит сульфокислоты ароматических углеводородов. Так как количество маслообразного вещества всегда бывает весьма незначительно в сравнении со взятым в обработку дистиллятом, то очевидно, что оно образуется на счет веществ, не составляющих существенной части нефтяных погонов. Тем не менее для более полной характеристики нефтяных продуктов нами было исследовано такое масло, полученное из порции нефти, кипевшей 220—230°, постепенная обработка которой кислотой различной крепости описана выше.

Первая порция кислоты (разведенной $^1/_2$ объема воды), смешанная со второй (крепкой), отстаивалась четверо суток в разделительной воронке, и совершенно прозрачный нижний слой вливался в большое количество воды. Полученная эмульсия с небольшим количеством масла отгонялась с парами воды до тех пор, пока в реторте осталось несколько черных смолистых капель. Слегка желтова-

тый маслянистый дистиллят после сушки хлористым кальцием был перегнан, причем большая часть кипела 220—230°; это бесцветное масло сильного камфарного запаха, легче воды, в которой нерастворимо, но легко растворяется в спирте.

0,2575 г вещества дали CO_2 — 0,7722 г, H_2O — 0,2634 г, что отвечает C — 81,78%; H — 11,36%; O — 6,86%.

Результат анализа ближе всего подходит к формуле $C_{15}H_{24}O$, которая требует C — 81,81%, H — 10,90%, O — 7,27%.

Вещество, конечно, было нечисто и за весьма малым количеством не могло быть очищено, так что, строго говоря, здесь не может быть речи о той или другой формуле. Интересно то, что оно богато кислородом и образовалось при условиях, при которых серноалкогольные кислоты легко распадаются на кислоту и алкоголь. Как замечено выше, продукты эти суть постоянные спутники сульфокислот. Будут ли это гомологи камфоры или каких-либо непредельных спиртов, во всяком случае они образуются *присоединением непредельных углеводородов к серной кислоте* и затем распадением серноалкогольной кислоты с водой. Известно, что непредельные углеводороды часто легко полимеризуются в прикосновении с небольшим количеством серной кислоты, причем получаются продукты более высокого удельного веса. Мы испытали этот способ, чтобы убедиться в присутствии таких углеводородов в нефтяных погонах, и действительно нашли, что сырой дистиллят, промытый щелоком, уд. в. 0,7950 (17°) после взбалтывания и продолжительного соприкосновения с серной кислотой, разведенной $^1/_5$ объема воды, имел уд. в. 0,7960. Кислота, разведенная водой, дала следы масла с запахом скипидара. Принимая во внимание, что определение производилось весами Вестфаля при совершенно одинаковых условиях и два взвешивания дали совершенно сходные результаты, мы приписываем это небольшое изменение удельного веса уплотнению, которое и не могло быть значительным ввиду весьма малого процентного содержания способных к полимеризации углеводородов, а также вследствие извлечения некоторой части более тяжелых углеводородов

серной кислотой, так что получаемый удельный вес должен представлять разность от уплотнения вследствие полимеризации и уменьшения вследствие отнятия более плотных частей. Бейльштейн и Курбатов *, обрабатывая дистиллят 80—85° дымящей серной кислотой с целью получения предельного углеводорода, говорят, что первоначальный уд. в. 0,733 (18,5°) изменился после кислоты в 0,742 (18°). Такое уплотнение можно объяснить образованием полимеров, что, вероятно, выразилось бы в заметном повышении точки кипения, которая не была определена **. Наконец, в пользу того же мнения говорят полимеры, выделяющиеся из серной кислоты после взбалтывания ее с низкокипящими нефтяными углеводородами и разбавления водой. Так, кислота, оставшаяся от обработки дистиллата 75—80° с водою, дала значительный смолистый осадок бурого цвета, с сильным запахом скипидара.

Вышеприведенные, а также многие другие анализы показали, что крепкая серная кислота при тщательном смешении с нефтяными погонами в продолжение часа не извлекает из смеси всех ароматических углеводородов даже при легком нагревании. Содержание углерода в обработанных дистиллятах всегда более, чем требует C_nH_{2n}. Чтобы показать, как велико их количество в различных нефтяных погонах, приведем еще результаты действия дымящей серной кислоты. Для этих опытов брались отчасти погоны после обработки их натрием и обыкновенной кислотой, частию же только промытые щелоком. При этом потерю следует, конечно, отнести на ароматические углеводороды вместе с кислородными соединениями:

180—190° после 4-х фракционировок над натрием взбалтывался продолжительное время в три приема с 30% дымящей кислоты (по 10%) и потерял 13%

---

* Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ber., 1880, *13*, 1819.

** Повышение удельного веса в данном случае может быть объяснено также тем, что Б<ейльштейн> и К<урбатов> фракционировали углеводород после обработки кислотой, причем могли быть удалены более легкие части. Для определения изменения удельного веса от серной кислоты мы всегда брали всю порцию без перегонки.

190—200° после предварительной обработки крепкой кислотой и 4-х перегонок с Na потерял с 30% дымящей кислоты 12%
200—210° при тех же условиях 14%
210—220° обрабатывался после щелока 30% дымящей кислоты и потерял 7%

Для проверки этих опытов взяты были дистилляты, полученные из заводского погона уд. в. 0,829 (17°), после щелока и одной фракционировки с дефлегматором, и обработаны прямо дымящей серной кислотой, затем промыты щелоком и высушены:

220—240°:	уд. в. 0,838,	после	40%	кислоты	потерял	7%,	уд. в. 0,829
245—250°:	— —	»	20	»	»	11	—
Выше 340°:	уд. в. 0,8700	»	40	»	»	13	, уд. в. 0,8610
	0,9045	»	40	»	»	10	—

При смешении кислоты, в особенности дымящей, с углеводородами всегда образуются сернистая кислота и совершенно черные продукты, растворимые как в кислоте, так и в воде. Для удаления ароматических углеводородов требуется продолжительное и тщательное смешивание, что достигалось, иногда при слабом нагревании (не выше 50°), в особом аппарате или ручным способом. Первоначально очищение велось с обыкновенной серной кислотой, и потом после фракционировки употреблялась дымящая кислота. В последнее время для дистиллятов ниже 180° бралась прямо дымящая кислота.

Результатом кислотной чистки являются углеводороды C_nH_{2n}, для которых анализ не показывает уже изменения в составе после действия новых количеств серной кислоты. Кроме дымящей кислоты, получения углеводородов C_nH_{2n} можно достигнуть с иодом. После кипячения в течение двух суток с 5% иода углеводородов 204—217°, очищенных предварительно купоросным маслом, причем постоянно выделялся иодоводород, углеводород потребовалось перегнать, так как на дне реторты образовался смолистый слой, мешавший спокойному кипению. После повторительного кипения и перегонок с прибавлением нового количества иода, которого израсходовано

около 10%, углеводород имел состав C_nH_{2n}. 0,2570 г вещества дали CO_2 — 0,8055, H_2O — 0,3245, C—85,40%, H—14,02%. Этот способ оставлен как менее удобный, а главным образом потому, что, убедившись в том, что главную примесь в нефтяных продуктах составляют углеводороды, образующие сульфокислоты, мы нашли необходимым исследовать эти последние, между тем как иод, разрушая примеси, дает возможность получать только главные углеводороды.

Погоны нефти и нефтяных остатков, как полученные непосредственным нагреванием нефти и переходящие до 320—360°, так и перегоняемые перегретым паром, обыкновенно легко изменяются, со временем переходя из бесцветных в окрашенные в желтый и даже бурый цвет. Обыкновенно низшие дистилляты остаются бесцветными и интенсивность окрашивания возрастает с возвышением точки кипения. Заводская практика показывает, что это свойство исчезает от обработки серной кислотой тем легче, чем легче погон. Впоследствии мы возвратимся еще к явлению окрашивания, теперь же приведем некоторые опыты, которые могут отчасти служить для его разъяснения. Сравнивая быстроту и степень побурения сырых погонов с промытыми щелоком, нетрудно заметить, что нейтральные дистилляты *вообще менее изменяются в цвете. Удаление всех кислородных соединений способствует этому еще в большей степени.* Дистиллят, полученный из солярного масла отгонкой до 360°, после продолжительного кипячения с натрием и фракционированной перегонки в пределах 5—10°, дал углеводороды, которые только слегка пожелтели в течение двух лет под непосредственным действием солнечных лучей. Так как пробки значительно побелели, то очевидно, что изменение в цвете произошло от действия озонированного воздуха. Но поставленный рядом углеводород C_nH_{2n} нисколько не изменился. Влияние кислорода еще резче выражается в следующих опытах. Солярное масло было перегнано в струе угольной кислоты и слабожелтый дистиллят разлит в две колбы, из которых одна оставалась открытой, а другая наполнена углекислотой и закупорена пробкой, облитой парафином. Через месяц первый дистиллят начал буреть, а затем и второй по мере диффузии углекислоты все более и более сравнивал-

ся в цвете с первым. Сырой погон уд. в. 0,900 после перегонки имел оранжево-красный цвет, но через пять дней изменился настолько, что жидкость потеряла прозрачность и казалась совершенно темной. В прикосновении с железом погоны обыкновенно темнеют сильнее и быстрее, что, вероятно, зависит от более быстрого окисления и отчасти растворения окиси в неочищенном масле, но *способность* буреть, *очевидно, обусловливается главным образом присутствием легко изменяющихся на воздухе кислородных* соединений, а также некоторых непредельных ароматических углеводородов — C_nH_{2n-8} и C_nH_{2n-10}, как это видно будет ниже.

Из всего вышесказанного нетрудно уже вывести, в чем заключается действие серной кислоты при очистке ею заводским способом различных нефтяных продуктов. Впоследствии мы имеем в виду, при подробном изложении результатов наших исследований, рассмотреть подробно этот вопрос, настолько важный для техники, что от решения его в ту или другую сторону зависит весьма многое в дальнейшем движении и развитии производства смазочных масел. Та теория действия серной кислоты, которую можно составить на основании добытых нами данных, приводит к доводам, которые во многих отношениях идут вразрез с современным направлением этого производства.

Недостаток некоторых экспериментальных данных чисто практического характера, которые мы надеемся пополнить, если представится к тому возможность, не позволяет еще высказаться в настоящее время в окончательной форме о том направлении, в котором в недалеком будущем должны измениться приемы заводской обработки тяжелых нефтяных продуктов, но уже на основании того, что известно теперь, можно считать это направление в общих чертах достаточно определившимся. Оставляя все эти вопросы до будущего, мы укажем теперь, что общепринятое мнение, будто осветительные и смазочные масла содержат только углеводороды, должно быть оставлено. Хотя количество кислородных соединений здесь менее значительно в сравнении с углеводородами, но нет сомнения, что они играют существенную роль. Присутствие их не только не вредно,

но даже полезно. Мы думаем, что благодаря им наш керосин, несмотря на свой высокий удельный вес и богатство углеродом, оказывается удобным осветительным материалом, а смазочные масла приближаются по своей смазочной способности к растительным и животным маслам.

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Первоначально мы имели в виду вести наши исследования с частями нефти, начиная от кипящих выше 200° и до самых тяжелых погонов. Но, получив здесь результаты, во многом расходившиеся с теми выводами, к которым пришли Бейльштейн и Курбатов, а также отчасти Шютценбергер и Ионин, мы были вынуждены для разъяснения этих противоречий включить в круг своей работы также и низкокипящие нефтяные погоны. Мы не будем говорить здесь много о фракционированной перегонке, которая составляла, конечно, главную подготовительную часть работы, требующую весьма продолжительного времени. Хотя достижение возможной этим способом чистоты, после химической очистки, представляет весьма затруднительную и мешкотную операцию, но, судя по работам Шорлеммера, в которых встречаются более подробные указания на выделение предельных углеводородов из американской нефти, мы не думаем, чтобы кавказская нефть представляла в этом отношении резкую особенность, не дозволяющую получать продукты с той же степенью постоянства точки кипения, как из американской нефти. Как здесь, так и там химические особи, образуя смесь гомологов и изомеров, не поддаются полному разделению, и продукт всегда кипит в известных интервалах, но после многократной фракционированной перегонки с дефлегматором можно достигнуть, что интервал этот будет невелик и получается очень мало выше- и нижекипящих продуктов. Чтобы получить больше продукта с известной точкой кипения, лучше брать в работу заводский погон в пределах десяти градусов, так чтобы искомая температура лежала в средине этого интервала. Но еще удобнее пользоваться заводскими погонами, полученными на дефлегмационных аппаратах. В последнем случае

удается иногда получить погон литров в десять, кипящий в пределах пяти градусов при первой же перегонке.

Материалом для наших исследований сначала служили погоны различного удельного веса, которые мы получили с заводов Товарищества В. И. Рагозин и К°, а также с завода Русско-американского товарищества. Перегонка велась из медного вертикального аппарата, вмещавшего около пуда сырого продукта, предварительно промытого едкой щелочью. Аппарат был снабжен металлическим же дефлегматором системы Ле-Беля. Погоны дробились в пределах 10° и собирались до 300° и затем, смотря по надобности, обрабатывались купоросным маслом или прямо дымящей кислотой, или же предварительно фракционировались три-четыре раза и затем уже очищались кислотой. Для первых порций, подвергнутых исследованию (180—190°; 190—200°; 200—210°; 240—250°), обработка серной кислотой предпринята после восьми фракционировок. При второй фракционировке кипение обыкновенно начиналось около 30° ниже температуры, соответствующей дистилляту, при третьей — на 20°, при четвертой — на 10° и затем погоны дробились в пределах пяти градусов. После 14-й перегонки кипение начиналось ниже и оканчивалось выше градуса на три, и при этих температурах перегонялось сравнительно немного.

На основании заводской практики обыкновенно принимается, что нефть Балаханской площади дает от 30 до 35% керосина, кипящего почти без остатка до 360°. Но отсюда не следует заключать о количестве составных частей нефти, перегоняющихся в пределах ртутного термометра. В остатках от отгонки керосина, или так называемых нефтяных остатках, содержится еще весьма значительный процент низкокипящих частей, но они удерживаются так сильно остальными тяжелыми углеводородами, что отгоняются лишь с большим трудом, и для этого требуется сильный жар, при котором температура жидкости настолько превышает температуру паров, что вследствие значительной густоты и малой подвижности жидкости может отчасти происходить разложение ее в прикосновении с сильно нагретыми стенками перегонного аппарата. Вот почему при отгонке нефти

можно доводить температуру паров только до 300—320°, смотря по сорту нефти; отгонка же остальных удобоперегоняемых частей совершается перегретым паром. Из полученных последним способом первых погонов можно вновь получить значительное количество погонов, кипящих от 120 до 360°. Для примера укажем, что солярное масло уд. в. 0,865 дало при первой перегонке от 190 до 360° 56% по объему; уд. в. 0,880 — от 280 до 360°—34%; уд. в. 0,895 закипает выше 360°. Из этих погонов получается осветительное масло, введенное Рагозиным и К° под именем астралина, но способ, употребляемый для этой отгонки на заводах, не дает возможности получить всех продуктов, кипящих ниже 360°, и часть их остается в солярном масле, остающемся от отгонки астралина, так что истинное количество частей, кипящих до 360° для нефти среднего удельного веса Балаханской площади, следует считать около 50%.

В заводской практике для определения точки кипения погона руководствуются иногда таблицами, составленными на основании наблюдения отношений между удельным весом и температурой кипения продукта. Может быть, они удовлетворяют некоторым практическим требованиям, довольствующимся весьма отдаленными приближениями, но как далеки эти таблицы от того, чтобы выражать истинные величины, показывает следующий пример. Погон, для которого заводским путем определена температура кипения 150—200°, при первой же перегонке в нашем аппарате с дефлегматором дал от 135 до 150° — 15,5%; от 150 до 200° — 50,5%, выше 200° — 34%. Из этого погона после девяти перегонок мы получили углеводороды, кипевшие от 80°. Для тех, кто пожелает заняться исследованием какой-либо части нефти, приводим несколько пробных перегонок различных заводских погонов различного удельного веса:

Удельный вес	Начало кипения	До 200°	200—220°	Выше 220°
0,826	150°	48%	13%	38%
0,828	155	45	12	43
0,830	157	43	14	42
0,836	166	27	16	57

Показания эти приблизительные, и колебания зависят от быстроты перегонки из реторты. При перегонке с дефлегматором астралина Рагозина и К° кипение началось при 200° и до 250° получилось 50%, от 250 до 300° — 47%, выше 300° и потери — 3%[11].

Затруднительность получения продуктов с постоянной точкой кипения дала некоторым повод предполагать, что это зависит от непостоянства нефтяных углеводородов, разлагающихся отчасти при перегонках. Хотя основания для такого предположения весьма проблематичны и ему противоречит то, что постоянство точки кипения достигается одинаково трудно как для высококипящих, так и для перегоняющихся при весьма низких температурах, тем не менее мы сочли не бесполезным проверить его прямым опытом.

Дистиллят после обработки крепкой и дымящей серной кислотой, кипевший после 14 перегонок 242,1—245° с поправкой, нагревался в запаянных трубках в атмосфере угольной кислоты в воздушной бане выше 360° в течение 35 часов. Углеводород не показывал после того никакого наружного изменения и при перегонке начал кипеть 237,9° и весь перегнался до 245,5°, причем главная часть перешла 241,4—245,5°, т. е. изменения никакого не произошло.

При окончательной очистке дымящей серной кислотой дистилляты сначала взбалтывались с 10% в течение нескольких часов, затем кислота переменялась еще два раза и последние 10% употреблялись для очистки следующей порции и т. д. После промывки щелоком и новых перегонок над натрием фракции подвергались новой очистке серной дымящей кислотой. Эта последняя как содержащая очень мало сульфокислот не перерабатывалась для получения ароматических углеводородов. В большинстве случаев дистиллят после этой очистки обрабатывался еще дымящей азотной кислотой взбалтыванием или даже перегонкой с небольшим количеством кислоты. Точка кипения и состав углеводорода после этого не показывали никакого изменения, но удельный вес значительно падал.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ НЕФТИ[12]

Как выше замечено, мы начали наши исследования с частей, кипевших после многократных перегонок около 200° и выше, и только в последнее время должны были проверить свои наблюдения над низкокипящими. Вот почему, излагая результаты не в хронологическом порядке, а начиная с низших углеводородов, нам приходится начинать с исследований, еще не вполне законченных. (Мы исследовали только сульфокислоты, получавшиеся с дымящей кислотой.) Первоначально (для порций 240—250°, 180—190°, 190—200°, 200—210°) мы пытались разделить ароматические углеводороды с помощью дробной кристаллизации их сульфонатронных солей. Но после многих тщетных усилий мы убедились, что этим путем удается выделить только наиболее трудно растворимые соли, главная же масса вследствие близкой растворимости и сходства кристаллизации не поддается разделению. Если принять во внимание, что для гомологов бензола существует несколько изомеров, мало разнящихся по точкам кипения и притом часто способных давать изомерные сульфокислоты, то будет вполне понятна затруднительность разделения таких смесей. Не имея руководящих внешних признаков для суждения о чистоте препарата, приходилось каждый раз прибегать для этого к элементарному анализу, что отнимало много времени, но не гарантировало еще в том, что мы имеем дело с однородным продуктом, а не смесью изомеров, как это и случалось иногда в действительности.

Общепринятый метод определения углеводородов в виде хлорангидридов и амидов сульфокислот в настоящем случае не обещал многого, потому что первоначально мы имели дело или с новыми углеводородами, или с такими, для которых сульфопроизводные весьма мало исследованы. Так как дистилляты, в которых мы первоначально нашли ароматические углеводороды, были получены из нефтяных остатков, то можно было думать, что они не находятся в готовом состоянии в нефти, а являются как результат разложения, некоторого

рода сухой перегонки, первоначальных продуктов. Хотя для тех, кто знаком с заводским процессом перегонки перегретым паром, такое предположение и не представляется достаточно основательным, тем не менее во избежание недоразумений мы проверили наши наблюдения над нефтяными погонами, полученными из нефти при отгонке легким паром. Таким образом констатировано образование сульфокислот для погона 170—180°, полученного как из нефтяных остатков, так и из нефти. Впрочем, это предположение вообще имеет значение только по отношению к составу нефти, как он существует в природе, практика же и лаборатория до тех пор будут иметь дело с дистиллятом, пока существующие способы (перегоночные) разделения нефти 〈не〉заменятся другими, чего едва ли можно скоро ожидать.

Бензин. Заводский бензин уд. в. 0,738 (15°) содержит С—84,22%, Н—15,02%. После фракционировки с дефлегматором дал 25% с точкой кипения 75—85°. Литр углеводорода взбалтывался с равным объемом крепкой серной кислоты в течение 14 часов при слабом нагревании. Кислота при разведении водой дала бурый осадок с запахом скипидара, но по насыщении известью не получено сульфосоли. Тот же дистиллят при взбалтывании с сернокислым раствором изатина не дал характерного для бензола окрашивания индофенина, между тем как прибавление двух-трех капель бензола к 50 куб. см углеводорода тотчас вызывало яркосинее окрашивание. Отсюда мы заключили, что бензол не содержится в нефти. Но недавно В. Мейер* показал, что бензолы, полученные различным способом, не все дают эту реакцию, поэтому для окончательного решения вопроса необходимо повторить опыт, употребляя дымящую кислоту. Но во всяком случае, если в испытанном погоне содержится бензол, то в очень незначительном количестве [13].

Нефтяной погон уд. в. 0,777 (17°) после систематической обработки 30% дымящей серной кислоты потерял 13%. Кислота, тщательно отделенная от углеводородов, по смешении с половинным объемом

---

* V. Meyer, Ber., 1882, *15*, 2893.

воды превратилась через сутки на холоду в кристаллическую кашицу. Отделенные с помощью насоса кристаллы растворялись в большом количестве воды и кипячением и фильтрованием отделялись от летучих и смолистых частей; после нескольких кристаллизаций из горячего насыщенного раствора в слабой серной кислоте они представляли совершенно чистую сульфопсевдокумоловую кислоту. Для доказательства их состава часть кислоты насыщалась содой и натровая соль обрабатывалась пятихлористым фосфором. Полученный таким образом хлорангидрид после перекристаллизации из горячего спирта дал иглы, плавящиеся 60,5—61°. Хлорангидрид сульфопсевдокумоловой кислоты плавится при 61°. Нагреванием хлорида со спиртовым раствором аммиака получен соответствующий амид, который кристаллизовался из горячего водного раствора в чешуйчатых кристаллах, имевших точку плавления 175—176°. При переработке не вполне очищенной сульфокислоты получился хлорид с примесью маслянистого продукта, присутствие которого объясняется содержанием сульфокислот, легко растворимых в слабой серной кислоте. Количество их в этой порции было довольно значительно и, по всей вероятности, представляло смесь сульфоксилоловых и сульфотолуоловых кислот; эта часть была потеряна при неудавшихся опытах получения углеводородов нагреванием их известковых солей с соляной кислотой.

Погон 156—165° получен после двух фракционировок в пределах 10° и одной в пределах 5°. С дымящей серной кислотой потерял 10%. Сульфокислоты в этом случае состояли главным образом из сульфопсевдокумоловой кислоты, которая получена была в чистом виде, а равно как ее баритовая соль, хлорангидрид и амид. Для получения свободного углеводорода мы применили здесь способ, который сколько нам известно, еще не был до сих пор в употреблении. Обыкновенно для этого прежде употреблялся способ Бейльштейна, состоящий в сухой перегонке сульфокислоты, но при этом происходит значительная потеря от сильного обугливания. Вероятно, вследствие этого в последнее время употребляется разложение сульфокислот или их амидов нагреванием в запаянных трубках с крепкой соляной кислотой при 150—180°. Этим путем мы получали углево-

дороды, описанные ниже; он дает удовлетворительные результаты, но им можно работать только с небольшими количествами вещества. Поэтому мы испытали на сульфотолуоловой кислоте тот метод, с помощью которого ароматические кислоты переводятся в углеводороды, т. е. перегонку с гидратом извести. Первоначально способ этот был испытан на сульфотолуоловой кислоте, и когда мы убедились в его пригодности, то часть сульфопсевдокумоловой кислоты таким образом была переведена в кумол[14]. Углеводород, очищенный перегонкой с слабым раствором едкого натра, после высушивания хлористым кальцием кипел главным образом при 169°.

Сульфокислоты, оставшиеся в первоначальном маточном растворе, после удаления летучих и смолистых продуктов превращены были в баритовую соль, которой получилось немного. Она дала два хлорида: твердый — хорошо развитые ромбические призмы, плавившиеся при 160—161°, и жидкий. Первый дал амид, кристаллизующийся из горячей воды тонкими, длинными иглами, плавящимися с обугливанием около 284°, а из жидкого хлорида получился амид в виде густой, липкой массы, не кристаллизовавшейся даже при —12°. Недостаточное количество этих продуктов не позволило определить их состав, по точке же плавления они не отвечают известным уже производным углеводородов C_8H_{10} и C_9H_{12}.

Погон 180—190° получен после 4-х фракционированных перегонок над натрием; с 30% дымящей кислоты потерял 13%. Сульфокислоты переведены в известковые соли, которые в сухом виде извлекались спиртом настаиванием при обыкновенной температуре и разделены на легко растворимые и трудно растворимые. *Легко растворимые* получаются по отгонке спирта в виде густой, сильно окрашенной липкой массы, которая из водного раствора после медленной кристаллизации выделила зернистокристаллическую соль (II), а небольшая часть осталась в виде некристаллизующегося сиропа (I). Соль I превращена в натровую, которая после высушивания извлекалась крепким спиртом. Ее водные растворы не обесцвечивались вполне животным углем. Попытка получить бесцветную кислоту осаждением ее основной уксусносвинцовой солью и разложением последней

сероводородом не привела к ожидаемому результату. После испарения водного раствора и извлечения эфиром полученная кислота представляла желтую сиропообразную жидкость, не кристаллизовавшуюся в эксикаторе. Она была разложена нагреванием с соляной кислотой не выше 150° 170° (при происходило обугливание). Небольшое количество полученных углеводородов после двух фракционированных перегонок дало следующие дистилляты, с поправками: 1) 178,7—182,7°, 2) 182,8—187,6°, 3) 187,6—192,6°, 4) 192,6—197,5°. Анализ первой фракции приводит к формуле $C_{10}H_{14}$.

0,2598 г вещества дали CO_2 — 0,8535; H_2O — 0,2450, т. с. C — 89,66%; H — 10,45%; требуется C — 89,55%, H — 10,44%.

Эта жидкость по запаху отчасти напоминает обыкновенный цимол, но по точке кипения ближе подходит к *диэтилбензолу*, который кипит при 178—179° и образует легко расплывающуюся сульфокислоту, которая дает очень легко растворимую бариеву соль, между тем как сульфоцимоловый барий довольно трудно растворим в холодной воде.

Анализ фракции 187,6—192,6° отвечает формуле $C_{11}H_{16}$.

Вещества 0,2700 г дали CO_2 — 0,8830, H_2O — 0,2555, т. е. C — 89,19%, H — 10.51%; требуется C — 89,19%, H — 10,81%.

Из всех известных с этой формулой углеводородов наш углеводород ближе всего подходит по точке кипения к *изоамилбензолу*, который дает также легко расплывающуюся сульфокислоту, но, не имея достаточного количества вещества, мы не могли ближе констатировать их сходства или различия, тем более что производные изоамилбензола еще мало исследованы.

Кристаллическая известковая соль (II) превращена в натровую, которая из водного раствора получалась в виде микроскопических ромбических табличек. После нескольких кристаллизаций сначала из воды, потом из горячего спирта получена бесцветная соль, кристаллизующаяся из воды мелкими с шелковистым блеском чешуйками, а из спирта серебристыми ромбическими табличками.

При 150° 0,4775 г соли потеряли 0,0175; 0,9065 г потеряли 0,0355 воды, что отвечает 3,66 и 3,91% кристаллизационной воды. При сожжении с хромокислым свинцом 0,2834 г дали CO_2 0,5065, H_2O — 0,1475; 0,1790 г дали 0,0545 SO_4Na_2, или, в процентах:

C — 48,74%	Для $C_9H_{11}SO_3Na$ требуется:	C — 48,64%
H — 5,78		H — 4,40
Na — 9,86		Na — 10,36

Для $C_9H_{11}SO_3Na + {}^1/_2$ aq — 3,82% воды.

Маточные растворы от предыдущей соли после нескольких кристаллизаций дали новую соль, которая при быстром охлаждении ее горячего спиртового раствора выделялась мелкими блестками. После продолжительной сушки в эксикаторе кристаллы при 150° теряли 3,65% воды; 0,5200 потеряли 0,0190 г. При сожигании в платиновой лодочке в струе кислорода с хромокислым свинцом и окисью меди 0,4125 г дали CO_2 — 0,7755; H_2O — 0,2020; SO_4Na_2 — 0,1245, что отвечает:

C — 51,27%	$C_{10}H_{13}SO_3Na$ содержит:	C — 50,80%
H — 5,40		H — 5,50
Na — 9,77		Na — 9,74

${}^1/_2H_2O$ отвечает 3,67%

Трудно растворимая в спирте известковая соль дала натровую соль, которая после двух кристаллизаций из горячего спирта получалась в виде мелких серебристых чешуек, под микроскопом — прямоугольных табличек. Соль эта легко растворима в воде и трудно в холодном спирте. Для определения кристаллизационной воды при 150° взято 0,3290 г высушенной в эксикаторе соли, которая потеряла 0,0725.

0,2300 г при сожигании дали CO_2—0,4415; H_2O — 0,1270; 0,2100 г при определении серы дали 0,1935 г SO_4Ba; 0,4435 г дали 0.1335 г SO_4Na_2 (оказалось, что взятая серная кислота оставляла по испарении немного золы).

В процентах:

C —52,34%	$C_{11}H_{15}SO_3Na$ содержит:	C — 52,80%
H — 6,13		H — 6,00
Na — 9,64		Na — 9,20
S —12,13		S — 12,80
aq —22,03	для 4 aq	H_2O — 22,37

Погон 190—200°. Сульфоизвестковые соли разделены на трудно- и легко растворимые в воде и затем, по обработке каждой из них спиртом,— на трудно и легко растворимые в холодном крепком алкоголе.

Трудно растворимая в алкоголе переведена в натровую соль, которая обработана сначала небольшим количеством крепкого спирта, а потом растворена в кипящем слабом спирте. Выделившаяся при охлаждении и снова перекристаллизованная анализирована после двух последовательных кристаллизаций. Оба анализа дали результаты, приводящие к формуле $C_{10}H_{13}SO_3Na + {}^1/_2aq$.

0,8075 г потеряли при 150° 0,0315 г, отвечает 3,9%.

I. 0,3490 г дали CO_2 — 0,6440; H_2O — 0,1795; определение натра потеряно

II. 0,2380 » » CO_2 — 0,4410; H_2O — 0,1250; SO_2Na_4 — 0,0730.

I	II	$C_{10}H_{13}SO_3Na$
C — 50,32%	C — 50,53%	50,84%
H — 5,76	H — 5,83	5,50
	Na — 9,93	9,74

Два анализа той же соли, кристаллизованной из горячей воды, дали следующие результаты:

0,2410 г дали CO_2 — 0,4543; H_2O — 0,1290; SO_4Nd_2 — 0,0720

0,2650 » » 0,4955 0,1400 0,0794

0,5400 » при 150° потеряли 0,0210 г воды = 3,9%.

	I	II
C —	50,41%	50,98%
H —	5,94	5,66
Na —	9,66	9,58

При нагревании этой соли с крепкой соляной кислотой до 150° получился кристаллический углеводород, который возгонялся легко при плавлении в тонких, иризирующих пластинках, плавящихся при 78—80°. Эти свойства указывают,несомненно, ⟨на⟩ *тетраметилбензол* (*дурол*), который плавится 79—80° и кипит 193—195°[15].

Сульфодуроловая кислота, если не ошибаемся, до сих пор еще не была описана. Мы получили ее кипячением бариевой соли с разведен-

ной серной кислотой. При выпаривании водного раствора она получается в игольчатых кристаллах, легче растворимых в горячей, чем в холодной воде; крепкая соляная кислота выделяет ее из растворов в пластинчатых кристаллах.

Натровая соль кристаллизуется из горячих водных растворов листочками. В холодном крепком спирте растворима весьма мало; из слабого горячего спирта выделяется зернистой массой, выветривающейся. Как водной, так и спиртовой кристаллизации соль содержит $^1/_2H_2O$.

Баритовая соль очень трудно растворима в воде и весьма характерна. Приливанием к очень горячему и весьма слабому раствору натровой соли хлористого бария получаются группы чрезвычайно тонких пластинок, как бы наполняющих весь сосуд. При нагревании до 170° она обугливается; при перекристаллизовке дает основную соль; при 19° в 100 частях воды растворяется 0,078 г соли по среднему из двух определений.

Эта сульфокислота составляла главную массу трудно растворимой известковой соли *.

Сухая натровая соль не реагирует с PCl_5 при растирании при обыкновенной температуре, но легко при нагревании на водяной бане, образуя полужидкую кашицу, застывающую при охлаждении; с водой тотчас выделяются белые игольчатые кристаллы, не растворимые в холодной и кипящей воде и даже в кипящем слабом едком натре. После перекристаллизации из эфира кристаллы *хлорангидрида* плавились при 97—99°.

После многократных кристаллизаций из горячего крепкого спирта солей средней растворимости получены натровые соли в микроскопических косых табличках. Анализы различных фракций показали, что состав их вполне отвечает формуле $C_{10}H_{13}SO_3Na + {}^1/_2aq$.

* Не ожидая получить прямо кристаллический углеводород, мы приняли кристаллическую массу, выделившуюся при 150° с HCl, за неразложившуюся соль и продолжали нагревание до 170°, а потом до 200°, причем произошло сильное обугливание. Таким образом было потеряно значительное количество соли.

Они сходны с солью того же состава, полученной из погона 180—190°, как по кристаллизации натровых солей, так и по способности образовать кристаллические осадки с хлористым барием в горячих растворах средней концентрации при охлаждении их. Тяжелый осадок имеет вид игл, но под микроскопом некоторые осадки оказываются состоящими из шестисторонних таблиц, наложенных одна на другую нитеобразно. Высказанное нами предположение (ЖРХО, 1882, *14*, 36), что сульфоцимоловая соль из погона 180—190° тождественна с α-сульфоцимоловой солью метаметилпропилбензола, при ближайшем исследовании не подтвердилось, так как бариева соль, на растворимости которой мы основали наше соображение, оказалась не вполне однородной. Различные фракции этих солей, несмотря на внешнее сходство, тем не менее представляли смеси различной чистоты. Все они легко реагируют с хлористым фосфором при обыкновенной температуре, образуя жидкие хлориды, которые дают амиды, кристаллизующиеся из горячей воды с различной точкой плавления. Например, из одной соли получен амид в иглах, плавящихся при 178°. Из другой соли, весьма близкой по растворимости и дающей подобно первой трудно растворимую бариеву соль, состоящую из налегающих друг на друга шестисторонних пластинок, получен амид, трудно очищаемый перекристаллизовкой и представляющий очевидную смесь, из которой получено лишь небольшое количество продукта, имевшего постоянную точку плавления 180—182°. В неоднородности этих солей мы убедились также, определяя растворимость их баритовых осадков.

Наиболее легко растворимая в спирте натровая соль получилась в мелких плоских иголках. Она дает весьма незначительный зернистый осадок с $BaCl_2$ по совершенном охлаждении смеси растворов. Состав ее тоже отвечает $C_{10}H_{13}SO_3Na + {}^1/_2aq$; 0,7240 г дали CO_2 — 1,3403; H_2O—0,3482; SO_4Na_2 — 0,2185, т. е. C — 50,48%, H— 5,34%, Na—9,78%. Хлорид ее жидок. Амид после промывки небольшим количеством эфира для удаления маслянистых частей после кристаллизации из горячей воды плавился 164—167°.

Известковые соли, легко растворимые в спирте, при отгонке

не выделяют весь спирт и остаются в виде окрашенного сиропа. После прибавления воды и продолжительного стояния выделившиеся бородавчатые агрегаты отфильтрованы. Все некристаллизующиеся соли превращены в натровые, которые выщелочены недостаточным количеством алкоголя, и остаток присоединен к более трудно растворимым солям, а легко растворимые, после нескольких перекристаллизовок из крепкого горячего спирта, дали порошковатую соль, содержащую кристаллизационную воду. При нагревании до 150° она обугливается. Высушенная имеет состав $C_{10}H_{13}SO_3Na$.

0,4700 г дали CO_2 — 0,8740; H_2O — 0,2270, SO_4Na_2 — 0,1417, т. е. C—50,70%, H—5,36%, Na — 9,78%.

Полученные из нее углеводороды кипели с поправками*: 1) 184—187,6°, 2) 187,6—189,7°, 3) 189,7—191,9°, 4) 191,9—196°.

Бородавчатая *кристаллическая известковая соль* после нескольких извлечений спиртом присоединена к вышеописанной трудно растворимой соли, а растворившаяся в спирту переведена в натровую, которая из спирта кристаллизуется микроскопическими косыми табличками, имеющими состав $C_{10}H_{13}SO_3Na + {}^1/_2aq$. Соль эта весьма гигроскопична в сухом состоянии; из горячей воды кристаллизуется в листочках; с хлористым барием дает кристаллический осадок, сходный с теми, которые получились с натровыми солями из трудно растворимой известковой соли, но в этом случае, повидимому, получалось однородное вещество, так как определение растворимости бариевой соли в двух случаях дало сходные результаты. В 100 частях при 19° получилось 0,661 и 0,624 г. При 150° соль эта обугливается. К сожалению, углеводород из нее был потерян, так как при нагревании соли с соляной кислотой при 170° произошло обугливание. Небольшое количество оставшейся соли при 150° дало углеводород, сполна

* Определения с поправками в подобных случаях не имели в виду дать истинную точку кипения; это делалось с целью сравнения температуры кипения при одинаковых условиях, что необходимо при небольших количествах углеводородов, которыми мы обыкновенно располагали.

перегнавшийся при 190—195°. Это может быть изодурол[16], которому Билефельд дает точку кипения 195—197°; сульфонатриевая соль содержит $^1/_2H_2O$ кристаллизационной воды и не обугливается при 180°, между тем как бариевая соль, кристаллизующаяся в игольчатых агрегатах, разлагается при 130° *.

Таким образом, в дистилляте 190—200° содержатся только различные изомеры цимола: дурол, изодурол и др. Относительно последних трудно сказать определенно, каково их строение. Полученные нами амиды по точке плавления не отвечают ни одному из известных амидов кислот $C_{10}H_{13}SO_3Na$. По трудной растворимости баритовой соли и по точке кипения углеводорода 185° он ближе всего напоминает симметрический этил-ксилол[17], но для его сульфокислоты амид не известен**.

Погон 200—210° потерял с дымящей кислотой 14%.

Сульфокислоты, превращенные в натровые соли, оказались и здесь трудно растворимыми и очень легко растворимыми в спирте. Из наиболее трудно растворимой после многих кристаллизаций получена по виду совершенно однородная соль, но ее анализы показали, что здесь была смесь.

Получено:	I	II	$C_{10}H_{13}SO_3Na$	$C_{11}H_{13}SO_3Na$
C	52,09%	51,26%	50,84%	C — 52,80%
H	5,69	5,77	5,50	H — 6,00
Na	9,78	9,64	9,74	Na — 9,2

То же доказал и полученный из этой соли углеводород, который после двух перегонок кипел главным образом около 197°. Охлаждением из него выделен кристаллический углеводород, оказавшийся *дуролом*. Оставшаяся жидкая часть сильно реагировала с бромом и дала кристаллический бромид, который перегонялся около 315° и, перекристаллизованный из горячего крепкого спирта, плавился 200—203° и застывал 197°. Два определения брома были потеряны, но по

* M. Bielefeldt, Ann., 1879, *198*, 380.

** E. Wroblewsky, Ann., 1878, *192*, 217; P. Jacobson, Ber., 1874, *7*, 1434.

точке плавления он сходен с *дибромдуролом*, который плавится 202—203°. Близкий по температуре плавления монобромоизодурол (199°) кипит, по Билефельду, 252—254°. Очевидно, жидкая часть углеводорода представляла смесь дурола с диэтилтолуолом, о котором будет сказано ниже.

Легко растворимые натровые соли совершенно не способны кристаллизоваться. Вся эта соль, вместе с легче растворимыми остатками от предыдущих кристаллизаций, разложена при 150° соляной кислотой. Полученный углеводород кипел от 195—220°. Остаток перегонялся до 260°, и осталось еще немного густой жидкости. После нескольких перегонок с дефлегматором над натрием и, наконец, без дефлегматора получены, начиная с 191,4 до 219,5° с поправками, восемь погонов в пределах двух градусов, из них первый, особенно же последний, наименее обильны; более всего перегонялось от 200 до 208°. Эти фракции анализированы через одну.

Не застывают при —18°

I. 191,4 — 196,6°	содержит	C 89,44;	H 10,62%	уд. в. 0° =	0,8969
II. 199,8 — 201,9	»	C 89,23;	H 10,76%	уд. в.	0,9021
III. 205,6 — 208,1	»	C 89,92;	H 10,90%	уд. в.	0,9100
IV. 213,3 — 219,5	»	C 90,14;	H 10,11%	уд. в.	0,9296

$C_{10}H_{14}$ содержит C — 89,55%, H — 10,44; $C_{11}H_{16}$ содержит C — 89,19%, H — 10,81.

Хотя анализ II дал результат, близкий для $C_{11}H_{16}$, но разница в процентном составе гомологов так незначительна, что одним анализом не возможно решить вопрос о составе. Анализы III и IV показывают, что с 205° в дистиллятах постепенно возрастает примесь углеводородов более богатых углеродом, чем C_nH_{2n-6}. С этим согласно и быстрое повышение точки кипения, а также наклонность к образованию полимеров.

Присутствие $C_{11}H_{16}$, *диэтилтолуола*, доказано получением его бромида из дистиллята 199,8—201,9°. Он трудно растворим в крепком алкоголе и из горячего раствора получается длинными тонкими иглами, которые плавятся 206,5°. Симметрический диэтилтолуол[18]

кипит 198—200°, а его трибромид плавится 206° и очень трудно растворим в холодном спирте. Такой же бромид получен из фракции 205—208°. Высшие фракции тоже очень легко реагируют с бромом, образуя трудно растворимые в спирту кристаллические продукты, например из 213—219° полученный бромид плавится 188—190°.

Погон 240—250°. Предварительно был обработан серной кислотой и натрием и фракционирован 4 раза, а потом взбалтывался с 40% дымящей кислоты. Кислоты, насыщенные известью, при выпаривании очень разведенного раствора выделяют весьма трудно растворимую соль, образование которой, к сожалению, замечено поздно, а потому бо́льшая часть ее была потеряна вместе с выделившимся в начале выпаривания гипсом и углекислой известью. Эта известковая соль, повидимому, одинаково трудно растворяется как в холодной, так и в горячей воде. Кипячением с содой легко переходит в натровую соль, которая довольно трудно растворима в холодной и легко в кипящей воде. После многих перекристаллизовок получена в совершенно однородных чрезвычайно красивых крупных пластинках с серебряным блеском.

1,3810 г при 150° потеряли 0,0895, т. е. 6,48%.

I. 0,6210 г при сожигании с хромовым свинцом дали: CO_2 — 1,3120, H_2O — 0,2690 г

II. 0,4458 » дали CO_2 — 0,9358; H_2O — 0,1845

III. 0,1706 » » SO_4Na_2 — 0,047, 8,92% Na.

	I	II	$C_{13}H_{13}SO_3Na$ содержит:
C	57,62%	57,24%	C — 57,35%
H	4,81	4,59	H — 4,77
			Na — 8,48
			H_2O — 6,61

Эта сульфокислота углеводорода ряда C_nH_{2n-12} дает столь трудно растворимую баритовую соль, что разведенный раствор известковой соли с хлористым барием образует обильный осадок.

Углеводород $C_{13}H_{14}$ есть, может быть, один из изомерных пропил-

нафталинов. Метил-нафталин кипит при 231° (Фиттиг и Ремсен), а недавно полученный Маркетти * этил-нафталин 251°[19].

Концентрированный раствор сульфоизвестковых солей содержит аморфные видоизменения, которые очень легко растворимы в воде и алкоголе, но при продолжительном соприкосновении с водой часть их переходит в зернистую кристаллическую массу, которая затем уже трудно растворяется не только в спирте, но и в воде. Отвечающие этим известковым солям натровые соли были тоже двух родов: легко и трудно растворимые в спирте.

Трудно растворимая соль из слабого горячего спирта кристаллизуется в однородных игольчатых пластинках, которые из более крепкого спирта дают неявственную кристаллизацию.

1,0040 г соли потеряли при 150° 0,1335 г = 13,29%.

I. 0,2670 г дали CO_2 — 0,3902; H_2O — 0,0810; SO_4Na_2 — 0,1025.

II. 0,3479 » » SO_4Na_2 — 0,1334.

Получено: I	II	$C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2$ содержит:
C — 39,85%		C — 39,77%
H — 3,37		H — 3,31
Na — 12,43	12,42	Na — 12,70
S — 17,39		S — 17,69

Таким образом, это была соль дисульфокислоты $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, которая содержит 12,98% кристаллизационной воды.

Баритовая соль получается при смешении горячего водного раствора натровой соли с хлористым барием в виде очень красивых блестящих пластинок, весьма трудно растворимых в холодной и несколько легче в горячей воде, формула ее $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba + 6H_2O$.

Легко растворимая соль из спиртового раствора осаждена большим количеством эфира, отфильтрована и после отгонки спиртоэфира снова растворена в небольшом количестве спирта и осаждена эфиром. Часть, оставшаяся в растворе, представляет чрезвычайно

---

* C. Marchetti, ЖРХО, 1882, *14*, (2), 160.

гигроскопическую соль. Анализы различных ее частей показали, что это смесь двух, по крайней мере, солей: $C_{11}H_{13}SO_3Na$ и $C_{12}H_{13}SO_3Na$. Эта смесь легко разлагается соляной кислотой при 170°. Отогнанные с парами воды углеводороды при перегонке над натрием начали кипеть 240° и большая часть перешла 240—250°; выше 257° осталось немного бурой жидкости.

После фракционировки собраны отдельно кипящие при 240—246° и 246—249°, без поправок. Анализ первой дал: ⟨из⟩ 0,3985 г CO_2 — 1,3212, H_2O — 0,3400, что отвечает C — 90,41 %, H — 9,46 % (I).

После двух новых фракционировок получены фракции 237—242°, 242 — 247°; 247 — 252°, и при этом замечено, что точка кипения первых фракций постоянно понижается, так что после трех перегонок углеводород закипал около 220°, последняя же фракция выделяет весьма много вышекипящих продуктов. Мы приписываем это разложению при перегонке, на что указывает также и то обстоятельство, что перегонявшаяся выше 252° часть дала сульфокислоту, баритовая соль которой отчасти гораздо труднее растворима в воде, чем те соли, из которых эти углеводороды получены. Анализы этих фракций по порядку показывают, что, кроме углеводорода $C_{11}H_{14}$, тут содержались еще более богатые углеродом вещества.

II. 0,4145 г дали CO_2— 1,3707; H_2O — 0,3580 г
III. 0,2465 » » CO_2— 0,9485; H_2O — 0,2430
IV. 0,2290 » » CO_2— 0,7653; H_2O — 0,1910

	I	II	III	IV	
C_{11} — 90,41 %	90,41 %	90,21 %	90,25%	90,93%	C_{12} — 91,13%
H_{14} — 9,58	9,46	9,59	9,42	9,13	H_{14} — 8,86

Несомненно, что главная часть этой смеси состоит из $C_{11}H_{14}$, который кипит около 240°. Он не подходит по точке кипения к известным углеводородам ряда C_nH_{2n-10} и отличается от них еще тем, что реагирует с бромом с выделением бромистого водорода даже на холоду[20].

Соль, осажденная эфиром, была сильно окрашена, и нам не удалось ее обесцветить. Она была разложена крепкой соляной кислотой

при 150°. Углеводород начинает кипеть около 240°, и главная часть переходит до 250°, остаток до 260°. Углеводороды содержали немного сернистых соединений, которые потерялись при фракционировке над натрием. Здесь, как и в предыдущем случае, замечено разложение при перегонке и углеводороды сильно бурели с натрием, желтели также и дистилляты, а потому последняя, пятая, перегонка ведена без натрия и точки кипения обозначены с поправками при B = 732,5 мм.

I.	234 — 239°	0,2160 г вещества дали		H_2O — 0,1825
II.	244,6 — 249,9°	0,2655 » дали	CO_2 0,8920;	H_2O — 0,2055
III.	249,9 — 255,2°	0,3890 » »	CO_2 1,3070;	H_2O — 0.2920
IV.	254,2 — 269,5°	0,2575 » »	CO_2 0,866;	H_2O — 0,1935

		I	II	III	IV	
C_{11} — C 90,41%;	C	—	91,51	91,77	91,68;	C_{11} — C 91,66%
H_{14} — H 9,58;	H	9,38	9,58	8,32	8,35;	H_{12} — H 8,33

Главная часть углеводородов кипела 244,6—249,9° и 249,9—255,2°. Все перегоны несколько пожелтели при хранении. Бром действует на них с выделением бромистого водорода при обыкновенной температуре очень легко. Дистиллят 250—255°, был разбавлен сероуглеродом, и к нему при охлаждении прибавлялся бром, так же разведенный равным объемом сероуглерода, до обесцвечивания. По испарении углесеры масло нагревалось до 100° и затем помещалось в вакуум-эксикатор.

0,3450 г вещества дали		H_2O — 0,1725
0,2740 » » »	CO_2 — 0,5995,	H_2O — 0,1315
0,4588 » дали AgBr — 0,3892		

	Для $C_{11}H_{11}Br$ требуется:
C — 59,66%	59,20%
H — 5,32; 4,89	4,83
Br — 36,09	35,84

Таким образом, углеводород $C_{11}H_{12}$, составляющий главную часть сульфосолей, не растворимых в смеси спирта с эфиром, не дает продуктов прямого соединения с бромом; а галоид действует прямо замещающим образом.

Дымящая азотная кислота действует на них легко при слабом нагревании, образуя нитропродукты. Так, дистиллят 245—250° дает нитропроизводное, которое из эфира кристаллизуется в блестящих чешуйках, а из горячей уксусной кислоты — в длинных иглах, плавящихся 195—197°. Подобный же продукт дает дистиллят 255—260°.

Из изложенных данных следует, что в составе бакинской нефти, а именно в тех частях ее, которые кипят от 120 до 210°, находятся следующие ароматические углеводороды: *псевдокумол*, различные изомеры цимола, как то: *дурол, изодурол, диэтилбензол* (?) и др.; изомеры $C_{11}H_{16}$, как то: *диэтилтолуол, изоамилбензол* (?) и др. С 210° начинают встречаться ароматические углеводороды C_nH_{2n-8}, а в высококипящих частях преобладают ряды, менее богатые водородом. Так, между продуктами, кипящими 240 — 250°, кроме $C_{11}H_{14}$, найдены углеводороды, относящиеся к ряду C_nH_{2n-10} ($C_{12}H_{14}$ и $C_{11}H_{12}$) и к ряду C_nH_{2n-12} ($C_{13}H_{14}$). Нет сомнения, что продукты нефтяные вышекипящие могут служить источником получения ароматических углеводородов, еще более отстоящих от предела. Но между всеми углеводородами, относящимися к рядам, изологичным C_nH_{2n-6}, не замечено таких, которые бы вступали в прямые соединения с галоидом, т. е. они не принадлежат к известным уже рядам изологов бензола, а относятся к рядам совершенно новым, которые, подобно нафталиновому и другим, могут образовать с галоидами при обыкновенных условиях только продукты замещения. Некоторые из этих непредельных углеводородов способны изменяться при перегонке, образуя продукты уплотнения.

Высокий удельный вес продуктов русской нефти, имеющих одинаковую точку кипения с продуктами американской нефти, зависит, следовательно, не только от большого удельного веса кипящих при той же температуре углеводородов C_nH_{2n}, *как думают Бейльштейн и Курбатов, а также Шютценбергер и Ионин, а в значительной степени обусловливается присутствием большого количества ароматических углеводородов, а также и кислородных соединений и небольшого коли-*

чества непредельных углеводородов жирных рядов или тех, которые нами получены искусственно из C_nH_{2n}, как это будет указано ниже.

Действие серной кислоты в окончательной стадии заключается главным образом в удалении ароматических углеводородов, с которыми она образует сульфокислоты, а также непредельных углеводородов, вступающих с нею в прямые соединения. Удаляются также и кислородные соединения, которые претерпевают полное разрушение, так как не найдено никаких кислородных сульфопроизводных. При недостаточной обработке серной кислотой, как это имеет место в технике, удаляется только часть кислородных соединений преимущественно кислотного характера, но главным образом непредельные жирные и ароматические углеводороды. Часть удаляемых веществ при этом окисляется на счет кислорода серной кислоты и образует смолистые продукты, другие же вступают с кислотой в парные соединения, довольно легко растворимые в воде; растворима тоже большая часть смолистых веществ. Все удаляемые серной кислотой соединения имеют способность более или менее легко при различных условиях окисляться на воздухе и при этом буреть; извлекая их из погонов, достигают того, что продукт (керосин, смазочное масло и пр.) теряет более или менее совершенно свою окраску и вновь окрашивается в соприкосновении с воздухом весьма медленно. Часть смолистых веществ и сульфокислот после смешения с серной кислотой остается растворенными в маслах и должна быть удалена тщательной промывкой щелочью. *Вот в кратких словах теория действия серной кислоты при чистке нефтяных погонов.* Степень очистки имеет весьма важное практическое значение и составляет самую ценную операцию производства нефтяных продуктов, но в действительности окраска не всегда служит признаком дурного качества торгового продукта и может быть свойственна весьма хорошему смазочному материалу. Весьма вероятно, что серная кислота, удаляющая из масел вместе с вредными частями также и некоторые полезные, будет заменена впоследствии другими реактивами и весь процесс очистки значительно упростится и удешевится. Избежать употребления серной кислоты желательно также и потому, что часть сульфо-

кислот всегда остается в дурно очищенных керосине и смазочных маслах и составляет весьма вредную примесь[21]. Вопрос этот будет разработан одним из нас впоследствии более подробно.

Ароматические углеводороды находятся в нефти в готовом виде, а не образуются только вследствие перегонки ее. Что они являются не как продукты действия серной кислоты на гидрогенизированные ароматические углеводороды, а предсуществуют в дистиллятах, доказывается тем, что количество сернистой кислоты, развивающейся при взаимнодействии серной кислоты с различными погонами, далеко не так значительно, каким оно должно было бы быть, если бы все образующиеся сульфокислоты происходили на счет гидрогенизированных углеводородов, потерявших свой излишний водород вследствие окисляющего действия серной кислоты. Ибо в этом случае на каждую частицу образовавшейся сульфокислоты должно получиться три частицы сернистой кислоты. Из опытов П. Орлова, производившихся в здешней лаборатории, нам известно, что продукты неполной гидрогенизации терпенов при смешении с теплой дымящей серной кислотой развивают чрезвычайно много сернистой кислоты. Известно также, что гексагидрогенизированные гомологи бензола не изменяются с серной кислотой, если нагревание не так сильно, чтобы происходило полное разрушение частицы, между тем как нефтяные погоны образуют сульфокислоты без нагревания. В пользу существования в нефти ароматических углеводородов говорит также и то обстоятельство, что *все полученные нами углеводороды кипели главным образом в тех же пределах, как и дистилляты, из которых они получены*. На то же указывает и понижение удельного веса после обработки серной кислотой, чего бы не происходило, так как гидрогенизированные углеводороды близки по удельному весу к нафтенам, а ароматические гораздо тяжелее.

Все сульфокислоты, как образующиеся из погонов, кипящих до 300°, так и выше, легко растворимы в воде. Для углеводородов, кипящих до 260°, они отчасти кристалличны даже в неочищенном виде, затем, чем выше точка кипения погона, тем более смолистую консистенцию принимают сульфокислоты, так что для очень высоко-

кипящих частей, например смазочных масел, это весьма густые тягучие смолы.

Присутствием ароматических углеводородов объясняются вполне некоторые реакции нефтяных углеводородов, лишенных кислородных примесей. Все они реагируют с бромом при обыкновенной температуре с выделением бромистого водорода и притом тем легче, чем выше точка кипения продукта. При этом, очевидно, образуются бромосубституты ароматических углеводородов. С крепкой азотной кислотой даже при обыкновенной температуре в течение нескольких недель получаются нитропродукты, которые образуют слой между углеводородом и кислотой и отчасти растворяются в том и другой[22].

НАФТЕНЫ

После весьма тщательной обработки дымящей серной кислотой, кипячения с натрием, а в некоторых случаях перегонки с крепкой азотной кислотой и нового кипячения с натрием большинство анализированных нами углеводородов имело состав C_nH_{2n}. Как уже замечено было другими химиками, они не реагируют при обыкновенной температуре с бромом, при нагревании же развивают бромистый водород, но медленно. Шютценбергер и Ионин, считая эти углеводороды, вместе с Бейльштейном и Курбатовым, тождественными с гексагидрогенизированными ароматическими углеводородами, назвали их *парафенами*. Ниже будет показана ошибочность этого мнения, а потому, оставляя это название за гидрогенизированными углеводородами C_nH_{2n}, мы по происхождению наших углеводородов назовем их *нафтенами*. Два нафтена исследованы настолько, чтобы не оставалось сомнения в причинах ошибочности слишком поспешно установившегося взгляда на химическую натуру главной части нефтяных углеводородов.

Октонафтен C_8H_{16}

После обработки 30% дымящей серной кислоты и десяти фракционированных перегонок исследованию подвергалась часть, кипевшая 116—120°, так как находящийся здесь, по мнению Бейль-

штейна и Курбатова, гексагидроизоксилол кипит 118°; удельный вес при 0° = 0,7703. Удельный вес гексагидроизоксилола 0,777 (0°).

0,1937 г дали CO_2 — 0,6065; H_2O — 0,2545, что отвечает:

Найдено:	Для C_nH_{2n} требуется:
C — 85,39%	C — 85,71%
H — 14,61	H — 14,29

20 куб. см углеводорода нитровались 400 куб. см смеси из 1 части азотной кислоты (1,5) и 2 частей серной кислоты. В течение двух дней на холоду реакции не было. Смесь нагревалась на водяной бане с обратным холодильником до совершенного уничтожения углеводородного слоя, на что потребовалось десять дней. По разбавлении водой получился незначительный осадок, который отфильтрован и растворен в бензоле. По испарении бензола получено 0,1822 г сырого продукта. После перекристаллизовки из горячего спирта получены кристаллы, совершенно сходные по свойствам с тринитроизоксилолом. Полученное количество нитропродукта отвечает 0,0847 г гексагидроизоксилола; 20 куб. см нашего углеводорода весят при об⟨ыкновенной⟩ температуре около 15 г, следовательно, гексагидроизоксилола могло бы содержаться в нем около 0,5%. Углеводород снова обрабатывался равным объемом дымящей серной кислоты при слабом нагревании и перегонялся над натрием. 20 куб. см снова обработаны серно-азотной смесью, и получено 0,1160 г нечистого нитропродукта, который после перекристаллизования из спирта плавился 176—177°. Тринитроизоксилол плавился при 176°.

Бром не реагирует на углеводород при обыкновенной температуре, и для окончания реакции смеси в частичном отношении в запаянной трубке потребовалось нагревание до полного обесцвечивания в течение недели на водяной бане. Вреден, изучивший реакции гексагидроизоксилола, брал 5 куб. см углеводорода для нитрования и получил достаточное количество продукта для определения его тождества с тринитроизоксилолом. Хотя он не говорит о том, насколько легко идет в этом случае реакция, но известно,

что все гидрогенизированные гомологи бензола вообще легко переходят в соответствующие нитроароматические углеводороды. Относительно реакции с бромом Вреден говорит, что она при смешении значительных количеств происходит с саморазогреванием.

Нет сомнения, что на основании такого ничтожного выхода нитропродукта и реакции с бромом нельзя заключить, что главная масса углеводорода C_8H_{16} состоит из гексагидрогенизированного ксилола и происхождение его объясняется весьма просто тем, что в углеводороде находился изоксилол, последние следы которого весьма трудно удаляются даже при обработке значительным избытком дымящей серной кислоты. Многократная фракционированная перегонка тоже не может служить достаточным ручательством за полное удаление всех вышекипящих примесей, хотя разница в точке кипения октонафтена и изоксилола равняется около 20°. Так, Якобсен, фракционируя кумол каменноугольного дегтя, получил после тщательной перегонки углеводород, кипевший около 165°, а между тем, превращая его в сульфокислоты, он нашел, кроме псевдокумола и мезитилена, также изоксилол, который кипит при 140°.

Анализ углеводорода после вторичной обработки серной кислотой дал следующий результат:

0,2269 г дали CO_2 — 0,7133; H_2O — 0,2991, что отвечает:

C — 85,71%	C_8 — 85,71%	C_8 — 84,21%
H — 14,64	H_{18} — 14,29	H_{16} — 15,79 [23]
100,35*		

Определение плотности пара как этого, так и других углеводородов производилось по способу В. Мейера в парах анилина в атмосфере азота, так как опыт показал, что с воздухом происходит

* Мы неоднократно наблюдали, подобно Шютценбергеру, что анализ углеводородов, взятых вскоре после перегонки над натрием, дает углерода более теоретического количества. Этот анализ сделан при таких же условиях.

окисление и получается плотность значительно меньше теоретической.

Вес вещества	0,0685 г	0,0687
Объем вытесненного азота при 16,5° . . .	14,33 куб. см	14,7
Упругость водяного пара при 16,5° . . .	14 мм	14
Высота барометра, привед. к 0°	742,2 мм	741
Найденная плотность	4,09	4,01
Теоретическая плотность для C_8H_{16} . . .	3,88	

Условия, при которых происходило сожжение углеводорода, не допускают такого избытка в определении водорода; в то же время, принимая во внимание, что от перегонки над натрием показания для углерода несколько выше действительного, мы думаем, что наш углеводород содержал октан.

Для сравнения приводим температуры кипения и удельные веса различных октанов. Октан американской нефти — 116—118° (Cah<ours>, Pel<ouze>), 119° (Schorlem<mer>). Уд. в. 0,726 (15°). Нормальный октан — 125,5°; уд. в. 0,7188 (0°). Диизобутил — 108,5°, уд. в. 0,7135 (0°)[24].

+) При охлорении октонафтен содержится так же, как деканафтен, т. е. образует хлорид $C_8H_{15}Cl$, который будет описан впоследствии.

Когда были окончены эти исследования, мы получили заводский погон, крайне интересный по постоянству его температуры кипения. Около 15 литров материала после обычной очистки серной кислотой перегонялись почти сполна в пределах двух градусов. Из него после вторичной обработки дымящей серной кислотой взята часть, которая кипела главным образом около 119°. Этот углеводород имеет слабый нефтяной запах; удельный вес его при 0°—0,7714, при 17°—0,7582, кипит он, с поправкою, при 119° при высоте барометра 755 мм. Изучение продуктов его охлорения будет весьма интересно, так как постоянство точки кипения ручается за чистоту вещества и изомерные хлориды могут в этом случае образоваться вследствие изомерных замещений.

Нонафтен C_9H_{18}

При предположении, что нефтяные углеводороды суть гидрогенизированные гомологи бензола, часть, кипевшая 135—140°, представляла особый интерес, так как в ней должен был находиться гексагидромезитилен, кипящий при 135—138°. Об отношении его к азотной кислоте Байер* говорит следующее: «особенно чисто происходит реакция с дымящей азотной кислотой; если смесь обоих веществ нагревать слегка долгое время, то углеводород до последней капли превращается в тринитромезитилен».

20 куб. см нашего углеводорода, вторично обработанного дымящей серной кислотой при легком нагревании не выше 40°, с серно-азотной смесью оставлены были на ночь в теплом шкафу; утром замечалась весьма слабая реакция, и нагревание продолжалось на водяной бане четыре дня до совершенного исчезновения углеводорода; полученный сырой кристаллический продукт весил 0,0722 г. Другие 20 куб. см были обработаны 200 г дымящей азотной кислоты, и смесь слабо нагревалась три дня. Вначале реакция была довольно сильная, но потом выделение бурых паров замедлилось. Получено 0,1034 г сырого продукта, содержавшего значительное количество маслянистого вещества. Обе порции перекристаллизованы вместе несколько раз из горячего спирта; игольчатые кристаллы плавились 230—231° и трудно растворялись в горячем спирте. Это — свойства тринитромезитилена, который плавится при 230—232° и, очевидно, образовался здесь на счет незначительной примеси мезитилена. По расчету все количество нечистого нитропродукта отвечает только 0,3% гексагидромезитилена.

Чистый *нонафтен* по внешним свойствам сходен с другими нафтенами. После тщательной фракционировки получено довольно значительное количество углеводорода, кипевшего при 135—136°, с поправкою. Удельный вес его 0,7808 при 0° и 0,7652 при 20°.

---

* A. Baeyer, Ann., 1870, *155*, 275.

Определение плотности пара дало 4,37, для формулы же C_9H_{18} требуется 4,34. При охлорении он содержится аналогично другим нафтенам[25]++).

Деканафтен $C_{10}H_{20}$

После двух фракционировок в пределах 155—165° и одной в пределах 160—165° углеводород при обработке кислотой потерял 10%. После восьми новых перегонок собран при 3-х перегонках довольно постоянно кипящий продукт 160—162°. Он снова обработан избытком дымящей кислоты, затем взбалтывался с дымящей азотной кислотой. При перегонке, после кипячения над натрием, главная часть опять перешла 160—162°. Эта бесцветная жидкость имеет уд в. 0,795 при 0° и 0,783 при 15°.

I. 0,2656 г вещества дали CO_2 — 0,6466, H_2O — 0,2646
II. 0,3230 » » » CO_2 — 1,0144, H_2O — 0,4216

	Получено:		Требуется:
	I	II	
C	85,74%	85,67%	85,71%
H	14,30	14,49	14,29

Два определения плотности пара дали: 4,926 и 4,901, требуется 4,900.

Вес вещества	0,0711 г	0,0712
Объем вытесненного азота	12,15 куб. см	12
Температура воды	15,5°	14°
Упругость водяного пара	13,09 мм	11,88 мм
Высота барометра, привед. к 0° . .	751 мм	760

По точке кипения этот углеводород сходен с деканом америк⟨анской⟩ нефти*, который кипит при 160—162° (C⟨ahours⟩ и P⟨elouze⟩), имеет уд. в. 0,757 (15°); $C_{10}H_{20}$ из нафталина кипит при 153—158°; уд. в. 0,802 (0°) (Вреден)**; $C_{10}H_{20}$ из терпена кипит при 160°

* J. Pelouze, A. Cahours, Ann., 1863, *127*, 197.
** Ф. Р. Вреден, ЖРХО, 1876, *8*, 148.

(Байер) или при 160—162° уд. в. 0,802 (0°) (Орлов)*. При действии сухого хлора на пары кипящего углеводорода при участии прямой инсоляции происходит охлорение, но медленно и требует значительного избытка хлора против теоретического расчета. Реакция ведена так, что через каждые 5—6 часов части более летучие отгонялись и снова обрабатывались хлором. После промывания содой хлорид перегонялся с парами воды. При первой фракционировке сухого продукта выделяется соляная кислота, но по мере очищения главной порции и удаления высших продуктов охлорения разложение ослабевает. После нескольких перегонок с дефлегматором главная часть кипела 202—206°; удельный вес ее 0,9390 (0°).

0,3600 г дали CO_2 — 0,9018; H_2O — 0,3572
0,5034 » » AgCl—0,234

Получено:	$C_{10}H_{19}Cl$ содержит:
C — 68,30%	68,77%
H — 11,20	10,89
Cl — 20,48	20,34

Хлорид другого приготовления был получен из углеводорода 156—158° в присутствии иода. Этот углеводород составлял главным образом остаток от первого охлорения. Хлор пропускался в кипящую жидкость. При этом получилось гораздо более темных продуктов высшего охлорения. Для анализа взят кипевший 202—203°.

0,4583 г дали 0,3798 AgCl, что отвечает 20,49% Cl.

Хлорид представляет бесцветную жидкость довольно острого запаха, перегоняется почти без разложения 205—206°, с поправкой. $C_{10}H_{21}Cl$ из петролейного декана кипит 200—204°. Несмотря на постоянство точки кипения, хлорид, как показали дальнейшие исследования, не представляет однородного вещества. Бо́льшая часть его весьма легко разлагается не только с алкогольным раствором едкого кали, но также с уксуснокислым кали и с уксуснокислым серебром. Непостоянство этих хлоридов чрезвычайно напоминает хлориды вторичных и третичных предельных алкоголей.

* П. П. Орлов, ЖРХО, 1883, *15*, 44.

Разложение происходит даже под влиянием таких деятелей, которые не принимают заметного участия в реакции. Так, после двух перегонок с дефлегматором с платиновыми сетками главная часть, кипевшая 198—207°, перегонялась с дефлегматором со старой медной сеткой; при этом тотчас началось разложение, сопровождавшееся сильным выделением соляной кислоты, причем кипение началось от 160° и бо́льшая часть перешла до 183°.

Чтобы воспользоваться этими продуктами разложения, они ⟨были⟩ подвергнуты новой перегонке и все прошедшее до 190° нагревалось с избытком насыщенного при кипении алкогольного раствора едкого кали до 100°. Неразложившийся хлорид удалялся кипячением с натрием. При фракционированной перегонке полученного углеводорода он кипел между 155° и 170°, но главная часть кипит 155—160° и 160—165°. Анализы их приводят к формуле $C_{10}H_{18}$.

I. Для 155—160° 0,2400 г дали CO_2 — 0,7620, H_2O — 0,2900
II. » 160—165° 0,2363 » » CO_2 — 0,7512, H_2O — 0,2754

	I	II	Требуется:
C	86,50%	86,74%	86,95%
H	14,42	12,91	13,05

Все фракции этих углеводородов жадно соединяются с бромом, выделяя бромистый водород и образуя тяжелые масла; они соединяются также с крепкой серной кислотой, разогреваясь, и при смешении с водой выделяют масло отчасти камфар⟨ного⟩ запаха; они не дают осадков ни с водным, ни с алкогольным раствором аммиачного серебра. Фракционированной перегонкой их, очевидно, так же невозможно разделить, как и амилены, полученные из амильного алкоголя. Образование изомерных углеводородов указывает в этом случае на существование по крайней мере двух изомерных хлоридов.

При продолжительном нагревании до 130° с избытком уксусного серебра в присутствии уксусной кислоты главная часть хлорида (202—203°) разложилась на углеводород C_nH_{2n-2}, но, кроме того, образовался также уксусный эфир и часть хлорида осталась

неразложенной. Близость точек кипения эфира и хлорида и недостаточное количество вещества не дозволили нам получить чистого продукта. После трех перегонок главная часть перегоняется 220—227°. Эта жидкость чрезвычайно приятного фруктового запаха, напоминающая эфиры высших предельных спиртов.

Из части углеводорода, оставшегося неохлоренным, после очистки серной кислотой и нескольких перегонок над натрием, получен углеводород, кипевший весьма хорошо 159—162°. Имел уд. в. 0,792 (0°).

Два анализа его дали:

		$C_{10}H_{22}$	$C_{10}H_{20}$
C — 84,90%	84,41%	84,51%	85,71%
H — 14,90	14,86	15,49	14,29

Эти цифры как бы указывают на значительное содержание предельного углеводорода.

Эндеканафтен $C_{11}H_{22}$

Углеводород, кипевший после семи фракционировок над натрием в пределах 180—185°, разделен на фракции в пределах двух градусов. Каждая из них снова обработана 20% дымящей кислоты. Дистиллят 179—181° обработан при нагревании дымящей азотной кислотой, затем снова дымящей серной кислотой, промыт и перегнан над натрием. Удельный вес его 0,7995 (17°). Анализ его дал C — 86,16%, H — 14,42%=100,58. Чтобы избавиться от влияния натрия на результат анализа, так как особенно тщательная очистка для этого продукта первоначально была предпринята с целью получения предельного углеводорода, то он снова обрабатывался дымящей серной кислотой и перегонялся без натрия.

0,2830 г дали CO_2— 0,8940, H_2O — 0,3655, что отвечает C — 86,14%; H — 14,34%. C_nH_{2n} требует C — 85,72%, H — 14,28%.

Впоследствии мы заметили, что при усиленной очистке азотной кислотой нередко получается углерода несколько более теоретического. Удельный вес этого углеводорода при 0° = 0,8119, при

$14° = 0,8002$. Плотность пара в парах дифениламина получена 5,43. Для $C_{11}H_{22}$ требуется 5,32.

Фракция углеводорода, кипевшая после второй очистки одной только серной кислотой при 177—179° с поправкой, имела удельный вес при 0° = 0,8150, что показывает на значительное влияние азотной кислоты на уменьшение удельного веса. Анализ этой порции дал:

C — 85,58%	H — 14,65%	
C — 85,78	H — 14,28 — для	$C_{11}H_{22}$
C — 84,49	H — 15,51 — »	$C_{11}H_{24}$

Очевидно, что не особенно значительная примесь предельного углеводорода не может быть определена анализом.

Для охлорения взят углеводород, кипевший 177—181°. Реакция ведена так же, как для $C_{10}H_{20}$. Каждый раз отгонялась часть до 190° и дистиллят снова охлорялся. После промывки и отгонки с парами воды сухой продукт после трех перегонок получался главным образом при 210—220° и 220—230°. Из последней ⟨фракции⟩ при новой перегонке была взята часть, кипевшая 220—224°, для анализа, который дал 18,51% Cl. И здесь анализ не решает вопрос о формуле, ибо для $C_{11}H_{21}Cl$ требуется 18,72% Cl, а для $C_{11}H_{23}Cl$ — 18,63%. Несомненно, однако, что мы имели хлориды $C_{11}H_{21}Cl$, потому что из них получены углеводороды C_nH_{2n-2}. Новое приготовление хлорида в более значительном количестве дало нам возможность тщательной фракционировкой с дефлегматором получить более чистые продукты и в то же время несомненное доказательство одновременного образования нескольких изомеров.

Для второго охлорения взят углеводород, кипевший 177—183°. Главные порции хлоридов получены при 210—215°, 215—220°, 220—225°, от 225 до 230° и выше получено меньше. Все фракции не имеют постоянной точки кипения и перегоняются, отчасти разлагаясь.

210—215°	уд. в.	0,9150 (17°)	0,3030 г	дали	0,2217 AgCl	= 18,41% Cl
215—220°	» »	0,9436 (0°)	0,4630 »	»	0,3426 AgCl	= 18,47% Cl
220—225°	» »	0,9561 (0°)	0,4305 »	»	0,3286 AgCl	= 18,85% Cl
225—230°	» »	0,9733 (0°)	0,6400 »	»	0,5371 AgCl	= 20,72% Cl

Очевидно, кипение изомерных хлоридов лежит в пределах 210—225°.

Так как при нагревании хлоридов с уксуснокалиевой солью в присутствии уксусной кислоты очень мало образуется эфира, а происходит главным образом распадение на углеводороды, то этиризация велась с серебряной солью и в реакцию брались хлориды, кипевшие от 205° до 220°, и разбавлялись равным объемом уксусной кислоты. После пяти суток нагревания при 130° часть хлоридов осталась еще непрореагировавшею. Отфильтрованная с насосом жидкость перегонялась до 122°, причем с уксусной кислотой перешла бо́льшая часть углеводородов. Остаток после промывки содой начинал кипеть при 175° и весь перешел до 235°. Анализ высших порций показал значительное содержание хлора. Этот нечистый уксусный эфир, приятного фруктового запаха, весь, начиная с порции 210°, омылялся избытком крепкого водного раствора едкого кали. Полученный алкоголь после промывки водой и сушки хлористым кальцием оказался кипящим ниже эфира и, подобно последнему, содержал хлор. Он перегонялся главным образом 217—223°. Это бесцветная маслообразная жидкость с запахом очень ароматичным, но отличающимся от уксусного эфира и напоминающим отчасти метилгексилкарбинол.

Изучение алкоголей, а также выделение из смеси хлоридов тех, которые отличаются большим постоянством, приведет, по всей вероятности, к весьма интересным данным для суждения о химическом характере этих соединений, а следовательно, и тех углеводородов, из которых они происходят. Не имея в настоящее время в своем распоряжении хлоридов, мы должны отложить приготовление чистых эфиров и алкоголей и довольствоваться пока указанием возможности перехода от нефтяных углеводородов к алкоголям, что уже само по себе представляет интерес.

Упомянем еще о том, что опыт получения алкоголей нагреванием хлоридов с избытком воды в запаянных трубках до 150° показал, что и в этих условиях происходит главным образом распадение на углеводороды C_nH_{2n-2}.

Хлориды, кипевшие 220—225° и 225—230°, в течение четырех дней нагревались на водяной бане с избытком крепкого алкогольного едкого кали, но разложение не окончилось. После отгонки почти свободных от хлора углеводородов до 185° остаток снова нагревался с едким кали в запаянных трубках до 100°. Отделенный от спирта продукт после двух перегонок с дефлегматором вместе с отгоном до 185° разбился на 13 фракций от 165° до 230°. Части, кипевшие до 190°, присоединены к углеводородам, полученным вместе с уксусным эфиром, и после 4-х фракционировок над натрием перегонялись 166—171°, 171—176°, 176—180°.

Анализ фракций 166—171° и 176—180° дал следующие результаты:

I. 0.5125 г —CO_2— 1,6255; H_2O — 0,6020
II. 0,2465 » —CO_2— 0,7870; H_2O — 0,2965

	I	II	$C_{11}H_{20}$ требует:
C	86,49%	87,00%	86,86%
H	13,05	12,94	13,14

Эти углеводороды по запаху резко отличаются от нефтяных; они напоминают отчасти скипидар. Соединяются с бромом и серной кислотой, но не дают осадка с спиртным раствором аммиакального серебра. При охлаждении до — 20° не кристаллизуются.

Дистилляты после алкогольного едкого кали, кипевшие выше 190°, содержали много хлора. Между ними более значительные и более постоянно кипевшие были порции 215—220° и 220—225°. Так как это были точки кипения первоначальных хлоридов, то мы надеялись найти здесь не измененные хлориды, но анализ последней порции дал только 8,30% хлора. При нагревании в частичных отношениях эндеканафтена с бромом в запаянной трубке при 100° бо́льшая часть углеводорода осталась не измененной, и после отгонки его остаток совершенно обугливался с обильным выделением бромистого водорода.

При фракционировке продуктов охлорения получена часть углеводородов, оставшихся не охлоренными. Для удаления $C_{11}H_{20}$ и хлора она обработана крепкой серной кислотой и перегнана над

натрием. Анализ ее не указал присутствия предельных углеводородов; получено C — 85,44%, H — 14,39%.

Додеканафтен $C_{12}H_{24}$. После обычной обработки углеводород, кипевший 196,9—197°, перегнан с азотной кислотой, затем обработан серной кислотой и натрием. Температура кипения осталась та же. Удельный вес при 14° 0,8055; 0,8025 (17°), 0,8020 (18°), 0,8010 (20°). Анализ дал C — 85,37%, H — 13,95%. Определение плотности пара дало 6,02, требуется 5,80.

Взято вещества	0,0580
Вытесненного воздуха	8,8 куб. см
Высота барометра при 0°	737 мм

Додекан американской нефти кипит при 198—200° (Pel⟨ouze⟩, Cah⟨ours⟩).

Для этого углеводорода получены также хлориды, которые при перегонке разлагаются сильнее предыдущих. Они ближе еще не исследованы[26].

Тетрадеканафтен $C_{14}H_{28}$. Этот углеводород после обычной очистки серной и азотной кислотами при нагревании кипел с поправкой 240—241°. Уд. в. 0,8390 (0°), 0,8190 (17°). Анализ его после перегонки над натрием дал: 0,1900 г = CO_2 — 0,6020; H_2O — 0,2425, что отвечает: 86,36% — C и 14,15% — H. Наблюденная плотность пара = 6,79, требуется 6,77.

Тетрадекан американской нефти кипит 236—240° и имеет уд. в. 0,809 (20°).

Пендеканафтен $C_{15}H_{30}$. Точка кипения для этого углеводорода с поправкой 246—248°. Уд. в. 0,8294 (17°) и 0,8265 (20°). Плотность пара в атмосфере азота, в парах дифениламина, найдена: 7,40. Для формулы $C_{15}H_{30}$ вычислено: 7,25. $C_{15}H_{32}$ из американской нефти кипит 258—262° и имеет уд. в. 0,825 (19°) (C⟨ahours⟩ и P⟨elouze⟩). Замечательна для этого углеводорода разница в температуре кипения с пентадеканом, между тем как предшествовавшие гомологи кипят весьма близко с парафинами нефти, удельные же веса для пятнадцатого ряда совпадают.

Все вполне очищенные нафтены представляют бесцветные жидкости, не изменяющиеся на воздухе. Запах их слабый нефтяной, свойственный всем предельным и непредельным углеводородам C_nH_{2n}.

Для определения оптических свойств нафтенов мы обратились в Казань к И. И. Канонникову. Пользуемся случаем, чтобы выразить нашу глубочайшую признательность за ту необыкновенную любезность, с которой он взял на себя труд определения частичного светопреломления шести образцов углеводородов, в числе коих находился также тетрагидротерпен, исследованный в здешней лаборатории П.Орловым. Мы получили от г. Канонникова следующее сообщение:

«Для углеводородов находилось удельное и частичное светопреломление, для чего определялись их показатели преломления и плотность.

1) Показатели преломления определялись для линий α, β, γ водорода и D натрия. Определения углов призмы и minimum отклонения производились с точностью $15''$, температуры до $^1/_5{}^\circ$. Из

Название углеводородов	1	2	3	4	5	6	7
	P	t°	$d^t_{4^\circ}$	n_α	n_D	n_β	n_γ
Нафтен $C_{10}H_{20}$	140	17,4	0,7808	1,43066	1,43303	1,43863	1,44270
» $C_{11}H_{22}$ . . .	154	16,2	0,8019	1,43883	1,44100	1,44660	1,45156
» $C_{12}H_{24}$ . . .	168	18,4	0,8120	1,44380	1,44606	1,45173	1,45646
» $C_{14}H_{28}$ . . .	196	18,6	0,8215	1,44913	1,45140	1,45706	1,46190
» $C_{15}H_{30}$ . . .	210	18,8	0,8290	1,45440	1,45440	1,46136	1,46610
Тетрагидротерпен $C_{10}H_{20}$ . . .	140	17,4	0,7954	1,43527	1,43750	1,44300	1,44740

В этой таблице обозначают: 1) частичный вес углеводорода; 2) температура, при которой определялись плотность и показатели преломления; 3) плотность; 4) показатель преломления луча α водорода; 5) то же для D натрия; 6) то же β водорода; 7) то же γ водорода; 8) то же для луча с бесконечной длиной

показателей преломления n_α и n_β вычислялся по формуле Cauchy показатель преломления луча с бесконечной длиной волны и коэффициент дисперсии.

2) Плотность определялась для той же температуры, как и показатель преломления, пользуясь пикнометром Brühl'я, за исключением плотности деканафтена, для которого она определена обыкновенным путем. Плотность вычислена по формуле

$$d\frac{t}{4^\circ} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda.$$

Рассматривая колонны 11 и 12, а также 15 и 16 прилагаемой таблицы, мы видим, что вычисленная величина частичного светопреломления совпадает с наблюденной. Разность не превышает пределов погрешностей опыта. Отсюда следует заключить, что все эти углеводороды не заключают двойной связи углеродных атомов. Менее удовлетворительные результаты для деканафтена объясняются недостаточной точностью в определении его плотности, по недостатку вещества».

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{Pn_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A - 1}{d}$	$\frac{PA - 1}{d}$	R_A	Diff.
1,42100	1,4168	0,5515	77,2	76,0	+1,2	0,5392	75,4	74,4	+1,0
1,42941	0,4063	0,5472	84,2	83,6	+0,6	0,5354	82,4	81,8	+0,6
1,43419	0,4147	0,5465	91,8	91,2	+0,6	0,5347	89,8	89,2	+0,6
1,43952	0,4147	0,5468	107,1	106,4	+0,7	0,5350	104,8	104,2	+0,6
1,44304	0,4330	0,5464	114,7	114,0	+0,7	0,5342	112,2	111,6	+0,6
1,42588	0,4048	0,5472	76,6	76,0	+0,6	0,5354	74,9	74,4	+0,5

волны; 9) коэффициент дисперсии; 10) удельное светопреломление луча α водорода; 11) то же, помноженное на вес частицы; 12) вычисленное частичное светопреломление; 13) разность между 11 и 12; 14), 15), 16) те же величины, отнесенные к лучу с бесконечно большой длиной волны.

Для сравнения температур кипения и удельных весов нафтенов с другими изомерными или близкими по составу углеводородами прилагается таблица.

Окисление нафтенов. Окисление различных нафтенов различными окислителями не привело к каким-либо определенным продуктам, на основании которых можно бы вывести заключение о их строении, но тем не менее получены некоторые указания, которыми можно руководствоваться при дальнейших исследованиях в этом направлении. Употреблявшиеся нами окислители, хромовая кислота и хамелеон, в кислом и нейтральном растворе при доведении реакции до конца, дали столь же мало утешительные результаты, как и другим химикам. Происходит почти полное сгорание углеводородов в угольную кислоту и получается лишь сравнительно ничтожное количество кислот, между которыми всегда преобладает уксусная. В нейтральных растворах окисление требует месяцев, между тем как с прибавлением серной кислоты идет уже при обыкновенной температуре довольно быстро. Углеводород, кипевший при 200—205°, т. е. состоявший главным образом из $C_{12}H_{14}$, при неполном окислении хромовой смесью дал, кроме уксусной, еще кислоту с запахом бутириновой. Масло, оставшееся не окисленным, после промывки щелочью и нескольких перегонок, кипело большею частью при 198—200° и остаток выше 205—210°. Главный дистиллят имел запах цимола и оказался содержащим около 1,5% кислорода; остаток содержал 2% O. Углеводород $C_{15}H_{30}$ окислялся 2% раствором хамелеона при кипении, обесцветившийся раствор отделяли вместе с марганцовым осадком, а углеводород снова кипятился с раствором хамелеона и т. д., до полного исчезновения углеводорода. +)Выпаренный досуха водный раствор обрабатывался горячим спиртом, который извлекает некристаллизующуюся, расплывающуюся соль; при перегонке ее после подкисления серной кислотой полученный водный кислотный дистиллят насыщался чистой углекислой известью, причем получалась растворимая соль и нерастворимая в виде хлопьев, оседающих только после кипячения. По значительном сгущении нейтрализованного дистиллята трудно

растворимая соль отделена; смоченная соляной кислотой, она издавала запах бутириновой кислоты, но очевидно, что эта была другая кислота, так как бутириновая известь растворима. Растворимая соль при дробном осаждении ляписом давала серебряные соли, из которых первая нерастворима в кипящей воде и при нагревании с слабой серной кислотой дает запах каприновой кислоты, вторая же состояла преимущественно из уксусной соли с примесью других, легко разлагавшихся при кипячении с водой. Кроме кислот, перешедших с парами воды, остаются еще нелетучие маслообразные, извлекаемые эфиром. Соль, оставшаяся после выщелачивания спиртом и состоявшая главным образом из углекислого кали, после подкисления извлекалась эфиром, который дает потом кислоты нелетучие, нерастворимые и растворимые в воде; первые растворяются легко в спирте и представляют собою аморфное вещество, отчасти возгоняющееся. Растворимые кислоты состоят из щавелевой и других; для удаления щавелевой кислоты смесь обрабатывалась пятихлористым фосфором и потом выпаривалась с водой; отсюда эфир извлекал кислоту, в воде растворимую и образующую некристаллизующуюся, бесцветную мягкую смолу.

Ничтожное количество кислот не позволяло думать об определении их состава, но количественное их исследование показывает, что не следует относить их к жирному ряду, руководясь только их запахом++).

Углеводород, кипевший 185—190°, в количестве 35 г для окисления потребовал 200 г хамелеона, но при этом осталось еще немного не окисленного масла. Из кислых продуктов в этом случае получено весьма значительное количество щавелевой кислоты с небольшой примесью некристаллизующейся. В числе летучих кислот образовалось небольшое количество маслообразной, в воде не растворимой и дающей нерастворимую известковую соль.

По извлечении марганцового осадка эфиром получено масло, которое при первой перегонке оставило около $^1/_3$ густой маслообразной жидкости. После нескольких фракционировок оно оказалось состоящим из неизме⟨не⟩нного углеводорода, части, кипевшей

довольно постоянно 240—242°, и около $^1/_3$ перегонялось выше 300°; анализ средней порции дал:

		I	II
0,1952 г дали	CO_2— 0,594; H_2O— 0,2395	C — 82,99%	82,68
0,3638 » »	CO_2— 1,106; H_2O— 0,451	C — 13,62	13,77
		96,61	96,45

Это отвечает формуле $C_{33}H_{62}O$, которая содержит C —83,54%, H — 13,05%, O — 3,35%.

Масло, отделенное от водного раствора после окисления, оказалось тождественным с выщелоченными из марганцового осадка. При перегонке продукта, кипящего выше 300°, бо́льшая часть перегонялась выше 340°, и перегонка продолжалась без термометра почти без разложения; образуется немного легко летучего продукта едкого запаха, вероятно содержащего кислород. Это тяжелое и густое масло по виду и по запаху жирному в высшей степени напоминает высококипящие нефтяные углеводороды и сходно с ними по составу.

0,2160 дали CO_2—0,6825; H_2O — 0,2525, что отвечает: C — 86,25%, H—12,99% =99,24%.

Это довольно близко подходит к $C_{22}H_{40}$, который содержит C — 86,85% и H — 13,15%.

Получение кислородных соединений, кипящих выше окислявшегося углеводорода, показывает, что при осторожном окислении здесь могут образоваться не только продукты распадения частицы, но и продукты замещения, и будущие исследования должны быть ведены так, чтобы часть углеводорода оставалась неокисленной. Что касается до нашего продукта, то он, судя по точке кипения, образовался не из первоначального углеводорода, состоявшего главным образом из $C_{11}H_{22}$, а из продуктов его конденсации. Получение при этих условиях очень высококипящего углеводорода показывает, что нафтены способны конденсироваться под влиянием окислителей, теряя часть водорода, например $2C_{11}H_{22}$—2H = $C_{22}H_{42}$ или $2C_{11}H_{22}$—4H = $C_{22}H_{40}$. Такие углеводороды должны быть тоже

предельными в смысле неспособности к соединению с бромом и пр. Факт образования их при указанных нами условиях и сходство их с нефтяными углеводородами имеет, по нашему мнению, то важное значение, что дает ключ к объяснению образования высококипящих частей нефти в природе. Допуская любую из теорий, предложенных для объяснения первоначального происхождения нефти, остается одинаково трудно объяснимым, каким образом нефть, происшедшая, несомненно, далеко от места появления ее на свет, может содержать в себе соединения, кипящие чрезвычайно высоко или вовсе неперегоняющиеся без разложения? Это могло совершиться или стоком по поверхности непроницаемых горных пород, или путем поднятия вверх вследствие гидростатического или газового давления. Но оба эти предположения мало вероятны, так как в обоих случаях тяжелые части должны задерживаться в удобопроницаемых пластах. Гораздо проще допустить, что смолистые составные части нефти, а также ее кислоты и бóльшая часть кислородных соединений и высококипящих углеводородов главным образом суть продукты окисления более летучих и удобоподвижных ее частей. Если под влиянием слабых окислителей и времени некоторые нефтяные углеводороды способны давать вышекипящие кислородные соединения, а также и продукты конденсации, то в природе, конечно, не будет недостатка в таких окислителях; ими могут быть как атмосферный кислород, находящийся в верхних слоях, так и различные минеральные вещества, например гипс, окись железа и др. Повсюду, где гипс в природе встречается с нефтью, процесс его раскисления наблюдается самым наглядным образом, причем он переходит, с одной стороны, в серу, а с другой — в битуминозный известняк. Отсутствие в водах, сопровождающих нефть, гипса, как это указал Гебель и недавно вновь подтвердил Потылицын, доказывает то же. В способности же нефтяных углеводородов к неполному окислению не может быть сомнения, и наши наблюдения лишь демонстрируют то, что можно было заключить и из других явлений. Известно, что нефтяные озера, образовавшиеся от нефтяных фонтанов, через

несколько времени уже не содержат частей, годных к переработке на смазочные масла. Этого нельзя объяснить только испарением, а, несомненно, тут происходит и окисление. То же явление окисления служит причиной в главных чертах при образовании кира.

НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

+) Предметом нашего исследования были главным образом кислоты, выделенные из погона уд. в. 0,870, т. е. солярового масла, но мы убедились также, что высшие керосиновые погоны содержат такого рода соединения, в погонах же более тяжелых, например уд. в. 0,915, их встречается, повидимому, менее. Если сырой заводский погон промыть щелоком 5% едкого натра, то после сгущения водного раствора серная кислота выделяет слой масла с запахом фенола; вначале он слегка желтоват, но на воздухе постепенно буреет, в особенности при нагревании. Масло не показывает ни малейших следов кристаллизации даже при сильном охлаждении. В присутствии фенолообразных соединений легко убедиться, растворяя кислоту в углекислой щелочи или пропуская струю угольной кислоты в раствор кислот в едком натре, в особенности при легком нагревании; фенолы выделяются в виде слоя, буреющего на воздухе, так что их присутствию следует отчасти приписать способность сырых погонов буреть. Очищенные таким образом кислоты уже не имеют первоначального дегтярного запаха. Они дают натровое мыло, легко растворяющееся в воде и выделяемое растворимыми солями подобно мылу жирных кислот, но от последнего оно резко отличается тем, что не затвердевает даже после продолжительной сушки. Словом, это жидкое мыло (Schmierseife). Перегонка небольших количеств показала, что кислоты, кипящие даже выше 300°, не затвердевают при — 15°. Так как исследование кислот не входило в наш первоначальный план работы, то не было определено их процентное содержание в различных погонах, но мы можем утверждать, что во всяком случае оно заслуживает внимания техники; получение же их в виде мыла, которое, несо-

мненно, найдет практическое применение, не потребует значительных заводских приспособлений [27].

При перегонке 610 г смеси кислот до 360° перегналось 38%. Остаток, совершенно побуревший, не твердеет на холоду. Он далее не исследован, и мы ограничились нижекипящей частью. При вторичной перегонке взята в работу часть, кипевшая при 250—300°. Очищение фракционированной перегонкой оказалось неудобным, так как кислоты при этом отчасти разлагаются, образуя, повидимому, углеводороды. Смесь была превращена в метильный эфир, причем фенолы остались не этеризированными и удалены щелочью. Эфирная смесь закипела при 215° и перегонялась до 325°, причем высшие погоны отчасти бурели; наибольшее количество собрано от 265° до 285°. После тщательной фракционировки с дефлегматором получено много фракций, из которых две, кипевшие с термометром Цинке без дефлегматора при 205—210° и 226—229°, дали при анализах удовлетворительные результаты.

Анализы эфира 205—210°:

0,3660 г вещества дали CO_2 — 0,9675; H_2O — 0,3610
0,3005 » » » CO_2 — 0,7985; H_2O — 0,3005

C — 72,70%	72,48%		C — 72,72%
H — 10,95	11,11	$C_{12}H_{22}O_2$ содержит:	H — 11,11
O — 16,35	16,41		O — 16,16

Анализ эфира 226—229°:

0,4245 г вещества дали CO_2 — 1,1560, H_2O — 0,4290.

C — 74,27%		C — 73,58%
H — 11,21	$C_{13}H_{24}O_2$ содержит:	H — 11,32
O — 14,52		O — 15,09

Два анализа продукта, кипевшего 240—245°, показали, что в вышекипящих частях содержатся примеси эфиров оксикислот.

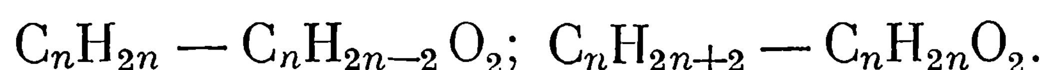
0,3575 г вещества дали CO_2 — 0,9125, H_2O — 0,3635
0,2140 » » » CO_2 — 0,5470, H_2O — 0,2170

C — 69,62%	69,67%
H — 11,30	11,24
O — 19,08	19,09

Эфиры эти суть приятного фруктового запаха, маслянистые жидкости; по мере возвышения температуры кипения запах их становится менее приятным, и кипящие выше 250° в разведенном состоянии напоминают деревянное масло; кипящие до 240°—бесцветны, но перегоняющиеся выше этой температуры отчасти разлагаются, образуя бурый остаток и желтоватый дистиллят, и тем сильнее, чем выше лежит точка кипения. Два первые представляют, очевидно, производные двух гомологичных кислот $C_{10}H_{19}CO_2H$ и $C_{11}H_{21}CO_2H$, *ундеканафтеновой* и *додеканафтеновой*. Второй эфир, повидимому, содержал немного примеси высшего гомолога, на что указывают как температура кипения, так и анализ. Для омыления эфиров они кипятились с насыщенным раствором барита с обратным холодильником. Через несколько часов образовался вязкий осадок баритовой соли. Для удаления небольшого количества эфиров, оставшихся не разложенными, прибавлено значительное количество воды и прокипячено до уничтожения запаха, и избыток барита удален угольной кислотой. *Баритовые соли* довольно трудно растворимы в воде как горячей, так и холодной, и соль додеканафтеновой кислоты растворима труднее; при выпаривании растворов они выделяются в виде белой пленки, тягучей, наподобие пластыря, который при высушивании может растираться в порошок. Препарат, годный для анализа, не мог быть получен, потому что при 115° в течение четырех суток происходила постоянная убыль в весе и соль слегка пожелтела. *Известковые* и *магнезиальные* соли довольно легко растворимы. С уксуснокислым свинцом растворимые соли дают белый осадок, нерастворимый в горячей воде, но сплавляющийся в пластырь. Зеленые осадки, получаемые с медными солями, не спекаются при кипячении. Наиболее удобную форму имеют серебряные соли. Это белые творожистые осадки, отчасти растворимые в кипящей воде, не чернея, и по охлаждении выделяющиеся хлопьями.

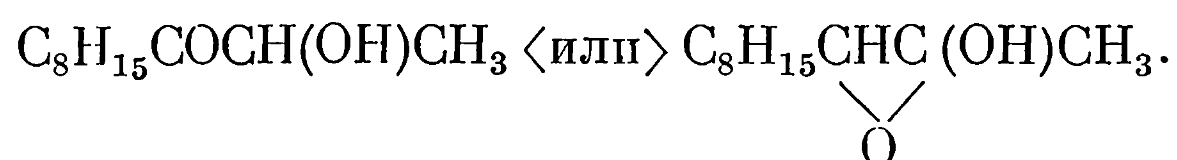
Нафтеновые кислоты принадлежат к числу весьма слабых кислот; они растворяют углекислые соли землистых металлов, но и сами вытесняются избытком угольной кислоты, причем раствор мутится

от выделившейся кислоты и осадка соли, но через несколько времени становится опять прозрачным и капли масла исчезают. В свободном состоянии ундеканафтеновая и додеканафтеновая кислоты представляют бесцветное масло, нерастворимое в воде, слабого, но своеобразного запаха, напоминающего диэтилкротоновую кислоту. Они предельны и не обесцвечивают бромной воды. К нафтенам они стоят в тех же отношениях, как кислоты жирного ряда к парафинам:



$$C_nH_{2n} — C_nH_{2n-2}O_2;\ C_nH_{2n+2} — C_nH_{2n}O_2.$$

Гелль и Мейдингер*, исследуя кислоты погонов тяжелой валашской нефти, выделили из них кислоту $C_{11}H_{20}O_2$. Достаточно сравнить описание свойств их *петролейной* кислоты с теми, которые найдены нами для ундеканафтеновой, чтобы убедиться в тождестве обоих веществ. Этильный эфир петролейной кислоты кипел 236—240°, метильный эфир нашей кислоты — 205—210°. Петролейная кислота есть бесцветное масло, не застывающее и не соединяющееся с бромом и образующее жидкие масла; ее баритовая и свинцовая соли имеют вид пластырей, серебряная образует творожистый осадок, не чернеющий. Слабые кислотные свойства Гелль и Мейдингер объясняют тем, что в ней не находится карбоксильной группы, и считают возможным, что кислота построена по одной из следующих формул**:



$$C_8H_{15}COCH(OH)CH_3 \text{ ⟨или⟩ } C_8H_{15}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHC}(OH)CH_3.$$

Нет, однако, достаточных оснований, кроме слабой кислотности, не принимать в нафтеновых кислотах кислотной группы CO_2H. Они легко вытесняют угольную кислоту из ее солей и образуют эфиры при тех же условиях, как и кислоты. Слабая кислотность очевидно находится в зависимости от особенных свойств основной группы C_nH_{2n}, находящейся в нафтенах, физические свойства которых

* C. Hell, E. Medinger, Ber., 1874, 7, 1216.

** C. Hell, E. Medinger, Ber., 1877, *10*, 455.

(постоянство при высокой температуре весьма сложных частиц и неспособность кристаллизоваться) так наглядно повторяются в нафтеновых кислотах. Их вероятное происхождение есть медленное окисление под влиянием слабых окислителей. Происходит ли эта реакция всегда с распадением первоначальной частицы углеводорода, как это почти всегда наблюдалось нами, или же медленность окислительного процесса в природе делает реакцию умеренной — это вопросы будущего, но едва ли можно сомневаться, что в лаборатории могут быть найдены условия для превращения нафтенов в соответствующие кислоты. Исследование их и определение отношения к нафтенам представляет высокий интерес для разъяснения строения самих нафтенов, и в этом отношении особенно интересны углеводороды C_nH_{2n}, которые должны происходить из этих кислот по уравнению $C_nH_{2n-1}CO_2H = C_nH_{2n} + CO_2$ ++).

Резюмируя все, что нам известно теперь о кавказской нефти Апшеронского полуострова, можно придти к следующим выводам. Главная составная часть ее, вероятно не менее 80%, суть нафтены C_nH_{2n}, а для высококипящих частей также может быть C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4}, в пользу сего говорят некоторые анализы Шютценбергера, например для углеводорода, кипевшего при 216 — 248° под давлением 20 мм, он получил C — 86,28% и H — 13,73%, между тем как C_nH_{2n} содержат C — 85,71%, H — 14,28%. Затем по количеству важнейшую часть составляют ароматические углеводороды (около 10%), относящиеся отчасти к известным рядам, отчасти же принадлежащие, повидимому, к новым рядам, изомерным с рядом стирола и его изологов, от которых отличаются отсутствием способности вступать в прямые соединения с бромом, с которым дают продукты замещения. Ароматический характер этих новых углеводородов выражается в способности образовать сульфокислоты и нитросубституты прямым замещением их водородов. Весьма существенную часть нефти составляют кислородные соединения частию кислотного характера, но главным образом нейтральные. Кроме того, в незначительном количестве находятся в нефти фенолы и непредельные углеводороды, относящиеся или к жирным рядам,

или, что весьма возможно, к ряду тех углеводородов, которые получены нами искусственно из C_nH_{2n}. Нет достаточных оснований отрицать существование в нефти предельных углеводородов. Разница в процентном составе высших членов C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} так незначительна, что она лежит в границах погрешности анализа, для низших же присутствие 10% парафинов окажет едва заметное влияние. В пользу этого взгляда мы не будем указывать на присутствие парафина в иных высоких продуктах перегонки кавказской нефти как потому, что эти продукты получаются при весьма высокой температуре, когда можно предположить, что они являются уже продуктами разложения, так и потому, что парафин неправильно принимается химиками принадлежащим к ряду C_nH_{2n+2}. Он почти всегда содержит кислород, чистая же углеводородная смесь с одинаковым правом может быть отнесена как к C_nH_{2n+2}, так и к C_nH_{2n}. В пользу существования предельных углеводородов говорят анализы, например, октонафтена, углеводорода, оставшегося от охлорения деканафтена, а также фракций 95 — 100° и 80 — 85°, приводимых Курбатовым*. Для последнего углеводорода он получил С — 85,23% Н — 15,11%, т. е. почти на 1% более против C_nH_{2n}.

В нижекипящих частях нефти Центрального Кавказа Бейльштейн и Курбатов** нашли пентан, гексан и гептан, но едва ли может быть сильная разница между химическим составом нефти различных источников Кавказа. Она должна быть только количественная, но не качественная***, т. е. в одном сорте преобладают C_nH_{2n+2}, в другом же C_nH_{2n}; одна нефть содержит более высококипящих углеводородов, другая, напротив, состоит из низкокипящих и т. п.[28]

Мнение, *что главные углеводороды нефти тождественны с гек-*

---

* А. А. Курбатов, Известия Технол. инст., *1880* и *1881*, 231.

** Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов, Ber., 1881, *14*, 1620.

*** Мы думаем, что это можно сказать о нефти всех местностей вообще. После того как наша работа поступила уже в редакцию, Д. Менделеев подтвердил наше предположение, сообщив в Химическом обществе, что им найден в бакинской нефти пентан.

сагидрогенизированными ароматическими углеводородами, должно быть оставлено. Оно основано на сходстве удельных весов двух фракций и их точек кипения, а именно 95—100° и 115—120°, и на получении тринитроизоксилола из последнего дистиллята, но углеводороды эти, как теперь следует заключить из наших исследований, не представляли чистых веществ. Они не имели постоянной температуры кипения и не очищались серной кислотой, и не давали, следовательно, существенных гарантий для сравнения. Отношение нефтяных углеводородов к окислителям, которое также приводится как доказательство их сходства с гексагидрогенизированными углеводородами, с одинаковым основанием может служить для сопоставления их с предельными углеводородами. Насколько известны реакции окисления гексагидрогенизированных углеводородов, они в этом отношении мало отличаются от предельных. В обоих случаях хромовая смесь дает преимущественно угольную кислоту и немного уксусной. С разведенной азотной кислотой получаются те же продукты, но для предельных углеводородов Шорлеммер* указал образование небольшого количества янтарной кислоты, а для диизоамила также энантовой кислоты. Янтарную кислоту получили Бейльштейн и Курбатов из погона, который состоял главным образом, вероятно, из гексанафтена. Чтобы определить разницу или сходство гексагидрогенизированных углеводородов по отношению к последнему окислителю, нужно приготовить такое количество гидропроизводных, какое до настоящего времени еще никто не имел. Мы уже указали, что ничтожное количество тринитроизоксилола должно отнести на счет примеси изоксилола, и во всяком случае, допуская полную свободу предположениям, если уже относить образование нитропродукта на счет гексагидрогенизированного углеводорода, то никоим образом нельзя сказать, что эти углеводороды составляют главную часть нефти. Чтобы устранить предположение о происхождении нитросоединения из готового ксилола, Курбатов приводит опыт нитрования фракции 135—140°,

---

* C. Schorlemmer, Ann., 1868, *147*, 216.

в которой должен содержаться ксилол, если только он находится в нефти. Он получил нитропродукт, плавившийся после одной кристаллизации из спирта при 170°, и отсюда заключил, что в этой порции нефти нет изоксилола. Мы думаем, напротив, что этот опыт доказывает совершенно противное, так как полученное тело был, вероятно, нечистый тринитроизоксилол, который плавится 176°. Мы надеемся в непродолжительном времени получить такие точные указания для нефтяного ксилола, какие уже дали для псевдокумола. Реакция нитрования, на которую указывают Б⟨ейльштейн⟩ и К⟨урбатов⟩ в подтверждение своего взгляда, напротив, служит доказательством его ошибочности. Все известные гексагидрогенизированные ароматические углеводороды дают легко соответствующие нитропродукты, гексагидробензол и мезитилен даже с дымящей азотной кислотой (Вреден, Байер). По отношению к азотной кислоте нафтены скорее сходны с тетрагидрогенизированными терпенами, которые, как показал П. Орлов, не образуют нитросубститутов.

По точке кипения нафтены действительно близки к тетрагидрогенизированным углеводородам, равно как и по удельным весам, хотя они заметно легче их. Температура кипения также близка и к соответственным предельным углеводородам американской нефти, и к углеводородам, получающимся при сухой перегонке высших жирных кислот, а также к некоторым олефинам. Разница температуры кипения гомологов составляет около 20°. Удельные веса, приближаясь к удельным весам сходных по кипению олефинов, резко отличаются от соответственных парафинов, каково бы ни было их происхождение и строение.

Нет сомнения, что как в американской нефти найдены изомерные парафины, в кавказской будут найдены изомерные нафтены и в этом направлении будут предприняты опыты в нашей лаборатории. По химическому характеру нафтены весьма близки к парафинам. Они, подобно последним, способны образовать продукты охлорения, причем и здесь, как это указано Шорлеммером для парафинов, получаются при одинаковых условиях изомерные

монохлориды. Эти последние способны переходить в эфиры, из которых могут быть получаемы алкоголи. Одни из изомерных хлоридов легко распадаются на HCl и углеводороды C_nH_{2n-2}, другие, подобно нормальным хлоридам парафинов, весьма постоянны. Углеводороды C_nH_{2n-2}, *нафтилены*, содержатся как настоящие непредельные соединения. Наконец, при окислении нафтены способны уплотняться, образуя высшие изологи, а также кислородные производные. Будет ли свойство конденсироваться характерным для них, или же его разделяют с ними и другие углеводороды, в настоящее время нельзя сказать определенно за недостатком исследований, которые дают подобные указания только для некоторых ароматических углеводородов.

Напоминая в высшей степени предельные углеводороды, нафтены образуют совершенно самостоятельную и притом весьма обильную представителями группу соединений. Исходя из них, является возможность получения множества новых производных, которые по своему характеру будут во многих отношениях аналогичны производным жирных рядов, напоминая в то же время до известной степени ароматические соединения. По своему строению они очевидно относятся к тем соединениям, для объяснения свойств которых современная химия принимает так называемую замкнутую цепь, и для успешного хода исследований в этой новой области химии главный интерес сосредоточивается в определении того первоначального ядра, из которого могут быть произведены остальные члены гомологичного ряда. Теперь еще трудно сказать что-нибудь определенное о составе этого ядра, но, по всей вероятности, его нужно искать между низкокипящими углеводородами нефти и, может быть, даже между газообразными. A priori можно себе представить несколько таких ядер, и нет никаких данных, чтобы считать нафтены состоящими из одного ряда изомеров, подобно гомологам бензола. Может быть, мы имеем здесь смесь изомерных производных различных ядер[29]. Как ни заманчивы подобные предположения, но осуществление их на первое время является мало желательным, ибо существование таких изомеров в смеси

представило бы чрезвычайные затруднения для их разделения и исследования. Во всяком случае, нафтены представляют весьма обширную и многообещающую область, где найдется материал для работы многим химикам.

Следует, однако, заметить, что нафтены не составляют особенность лишь одной кавказской нефти. Мы думаем, что углеводороды C_nH_{2n}, найденные в ганноверской нефти, — те же нафтены. То же, повидимому, можно сказать и о бирманской и галицийской нефти. Бузениус и Эйзенштюк говорят, что в ганноверской нефти находятся C_nH_{2n}, но не упоминают о их способности соединяться с бромом*; Ульсман, напротив, считает эти углеводороды предельными**; для них он получил продукты замещения хлором.Варрен де ла Рю и Гуго Мюллер нашли в бирманской нефти предельные углеводороды***;Варрен и Сторер считают их гомологами этилена****. Пебаль***** в беглой заметке говорит, что в нефти из Борослава Фрейнд нашел гомологи этилена, которые, однако, не изменяются серной кислотой при обыкновенной температуре. Все эти разноречия теперь объясняются легко, когда мы знаем, что нафтены неспособны к прямым соединениям.

Кроме природных материалов, каковы разные сорта нефти, нафтены, повидимому, могут быть получены также искусственно. Недавно Ренар****** публиковал свои исследования продуктов сухой перегонки канифоли, в которых он рядом с ароматическими углеводородами нашел также C_nH_{2n}. Описанные им C_7H_{14}, C_8H_{16} и C_9H_{18} по свойствам их чрезвычайно сходны с нафтенами. Углеводород C_8H_{16} кипит 120—123°, не соединяется с бромом и не разрушается дымящей серной кислотой, дымящая азотная кислота не

---

* Bussenius, Eisenstuck, Ann., 1860, *113*, 151.

** H. Uelsmann, Ann., 1860, *114*, 279.

*** C. M. Warren de la Rue, Hugo Müller, Jahresber., *1856*, 606.

**** C. M. Warren, F. H. Storer, Z. f. Ch., 1868, [2], *4*, 231.

***** L. Pebal, Ann., 1860, *115*, 19.

****** A. Renard, C. r., 1882, *95*, 141, 245.

образует с ним нитропродуктов. Это очень напоминает октонафтен, кипящий при 119°. Разница замечается только в удельном весе, а именно, октонафтен имеет уд. в. 0,7582 при 17°, а углеводород Ренара — ⟨уд. в.⟩ 0,764 при 19°, которая, впрочем, может быть объяснена некоторой нечистотой препарата вследствие примеси вышекипящих продуктов. Углеводород C_9H_{18} кипит гораздо выше нонафтена, а именно 147—150°. Как этот углеводород, так и C_7H_{14}, кипящий 95—98°, разнятся от C_8H_{16} по точке кипения гораздо более гомологов, т. е. 20°, и притом в двух противоположных направлениях. Такую же ненормальную разницу мы нашли для $C_{14}H_{28}$ и $C_{15}H_{30}$, что подтверждает наше мнение о существовании изомеров между нафтенами. В настоящее время в нашей лаборатории начата работа ⟨для⟩ решения этого вопроса, и г. Стародубский имеет довольно значительное количество углеводорода, кипящего около 150°, который, по всей вероятности, будет тождествен с веществом Ренара [30].

В заключение считаем приятным долгом благодарить г. Бенгардта, Мельникова, Яковкина, Коновалова, Сапожникова и Саломан за их содействие при проверке некоторых из полученных нами данных, а также и при разработке некоторых частных вопросов.

Москва, 2 мая



О ТРИМЕТИЛЭТИЛМЕТАНЕ[1]

(*При участии студ. В. Чердынцева и Г. Иванова*)

Журнал Русского физико-химического общества, 1899, *31*, 523—530

Чем дальше подвигаются вперед исследования нефти, тем чаще приходится наталкиваться в ней на вещества, иногда весьма мало известные химикам. В 60-х годах Кагур и Пелуз думали, что американская нефть состоит исключительно из углеводородов парафинового ряда и притом нормального строения $CH_3(CH_2)_nCH_3$. Но уже в начале 70-х годов Шорлеммер выделил некоторые изомеры. Теперь, благодаря исследованиям Варрена и главным образом недавним систематическим работам Сидней Ионга и его сотрудников, мы знаем, что в ней содержатся изомеры рядов R_3CH, $R_2CH—CHR_2$ ($R=CH_3(CH_2)_n$), а также и нафтены. Мы давно уже указывали * на то, что нефть различных месторождений различается между собой, по химическому составу, лишь количественно, а не качественно, и крайними типами являются, с одной стороны, нефть американская, содержащая преимущественно парафины, а с другой — кавказская, состоящая главным образом из нафтенов и их продуктов уплотнения: $(C_nH_{2n-1})_2=C_nH_{2n-2}$, которые мы назовем теперь *динафтенами*; $C_nH_{2n}\langle{-1}\rangle\cdot C_nH_{2n-2}\cdot C_nH_{2n-1}=C_nH_{2n-4}$—*тринафтены*; C_nH_{2n-6}—*тетранафтены* и т. д. Эти уплотненные нафтены будут тоже углеводороды предельные и составляют главную массу смазочных

---

* В. В. Марковников и В. Н. Оглоблин, ЖРХО, 1883, *15*, 350, примечание; 353[2].

масел, на что нами указывалось уже раньше* и чему мы можем представить новые доказательства в скором времени. Нефть других месторождений, как, например, галицийская, представляет, судя по исследованиям Ляховича, промежуточный тип, более приближающийся к американскому; ганноверская же и бирманская, повидимому, более подходят к кавказской**. Присутствие в кавказской нефти нормальных парафинов указано было Бейльштейном и Курбатовым для нефти Царских Колодцев, а Д. И. Менделеев нашел пентан в бакинской. В ней же нами было доказано присутствие норм⟨ального⟩ гексана, диизопропила, изопентана и указано на значительную вероятность присутствия во фракции 45—48°, $d_{15}^{15} = 0{,}656$, триметилэтилметана***.

Позднее****, подтвердив прежде полученные результаты, указано было также на присутствие других парафиновых рядов: R_3CH и $R_2CH-CHR_2$. Чтобы заключить цикл парафинов, оставалось дать несомненные доказательства присутствия в нефти углеводородов типа R_4C, вторым представителем которого является триметилэтилметан, что и сделано нами еще в прошлом году. Публикация была задержана с целью сравнить нефтяной углеводород с синтетическим, что задерживалось различными неблагоприятными условиями.

Триметилэтилметан был приготовлен Горяиновым***** действием на третичный иодистый бутил цинкэтила. Описание реакции очень сжатое, и углеводород был, очевидно, очень нечист. Ему дана т. к. 43—48°.

Мы получили этот углеводород, исследуя фракцию нефти, кипевшую при 49—50° и 50—51°. В последней мы раньше доказали присутствие пентаметилена, но в то же время заметили, что рядом

---

* В. В. Марковников, В. Н. Оглоблин, ЖРХО, 1883, *15*, 349.

** В. В. Марковников, В. Н. Оглоблин, ЖРХО, 1883, *15*, 353.

*** В. В. Марковников. ЖРХО, 1890, *22*, 24.

**** В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 59.

***** В. М. Горяинов, Ann., 1873, *165*, 107.

с пентаметиленовыми производными получаются еще и другие, в значительной степени загрязняющие искомые соединения. Получив в свое распоряжение более значительное количество материала, мы имели возможность отделить различные продукты.

Если обрабатывать продукты нитрования фракции 49—50° алкоголятом натрия, взятым в теоретическом количестве, и разбавлять смесь значительным количеством воды, то около половины нитропродукта остается в виде масла, не растворяющегося в щелочи. При фракционированной перегонке с дефлегматором бо́льшая часть его кипела при 165—171° с заметным разложением и застывала в кристаллы, содержавшие небольшое количество жидкости. Кристаллический продукт оказался, против ожидания, почти исключительно вторичным нитросоединением. Впоследствии в работе с пентаметиленом мы опишем подробнее разделение различных нитропродуктов, теперь же скажем лишь о том, что касается кристаллического вещества. Все фракции от 165° до 180° в количестве 10 г были вновь обработаны 10 г едкого натра, т. е. вдвое против теории, причем часть щелочи растворена в 7 куб. см спирта, а остальное в небольшом количестве воды. Сначала прибавлен алкогольный раствор, а потом водный. Полученная кристаллическая кашица, при постепенном разведении водой и взбалтывании, выделила под конец более $^1/_{10}$ взятого продукта масла. Эта жидкость представляла продукты разложения с кетонным запахом, образовавшиеся при фракционировках нитропродукта.

Анализ фракционированного кристаллического вещества показал, что мы имели нитрогексан. Точка кипения исходного углеводорода и кристалличность продукта исключали возможность предположения, что это один из вторичных нитро[3] нормального гексана. Метилдиэтилметан и диметилпропилметан тоже кипят гораздо выше, именно при 64 и 62°, и они должны бы дать преимущественно третичные нитро. Диизопропил, кипящий при 58°, мог содержаться во фракции 49—50° лишь в незначительном количестве и дать почти исключительное третичное нитро. Оставалось с наибольшим вероятием заключить, что мы имеем вторичный нитропродукт

триметилэтилметана. В таком случае наше нитросоединение при восстановлении должно дать, между прочим, пинаколин $(CH_3)_3CCHNO_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_3CCOCH_3$[4]. Для разъяснения этого вопроса мы воспользовались тȏй частью нитропродукта, которая растворилась в щелочи при первой обработке и оказалась смесью нитропентаметилена с нитрогексаном.

С этой целью 5 г нитропродукта были растворены в избытке концентрированного едкого кали, разведены водой до растворения кристаллического калийного соединения и приливались по каплям к сильно кислому раствору хлористого олова, взятому в двойном количестве против теории.

По разбавлении водой и непродолжительном кипячении с обратным холодильником продукт отгонялся. По отделении от дистиллята маслообразного слоя водная часть несколько раз перегонялась с поташом. Высушенный хлористым кальцием, кетон перегонялся от 105° до 120°, преимущественно же 105—108°, представляя, как мы предполагали, смесь пинаколина с адипокетоном[5]. Действительно, при взбалтывании с двусернистым натрием получилось очень немного кристаллического соединения последнего кетона, между тем как пинаколин, не дающий соединений с двусернистыми щелочами, остался свободным и был извлечен петролейным эфиром, кипевшим до 40°. После соответствующей промывки, сушки и отгонки эфира мы получили кетон с точкой кипения 105—106°. Незначительное количество вещества затрудняло новую фракционировку препарата, и он оказался содержащим следы петролейного эфира, что и отразилось на цифрах анализа и удельном весе. Впрочем, не подлежит сомнению, что мы имели здесь пинаколин.

0,1843 г дали CO_2 — 0,4881, H_2O — 0,2053

Найдено:	Требуется:
C — 72,23%	C — 72%
H — 12,38	H — 12

уд. в. d_0^0=0,8209; удельный вес пинаколина из пинакона найден d_0^0=0,8254 и т⟨очка⟩ к⟨ипения⟩ с тем же термометром 106°; B=756 мм.

Для сравнения приготовлены были семикарбазидные производные, которые получаются очень легко при взбалтывании в присутствии уксусно-натриевой соли в виде белого кристаллического порошка.

После перекристаллизовок из горячей воды с прибавлением нескольких капель спирта препарат из пинаколина плавился при 156—157°, из нашего кетона — при 156—158°.

УГЛЕВОДОРОД C_6H_{14}

После трех последовательных нитрований 87 г фракции бензина, кипевшей при 50—51°, кислотой уд. в. 1,236 всего в течение 72 часов при 100°, углеводорода осталось 22 г. После кипячения над натрием он имел уд. в. $(W) = 0{,}655$ и перегонялся с дефлегматором почти сполна при 48—49°. После кипячения с обратным холодильником с азотной кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,41 углеводород весь перегонялся при 48,5°, $B = 739$ мм, и имел уд. в. $d_0^0 = 0{,}6646$. Анализ его дал следующее:

0,1911 г дали CO_2 — 0,5841; H_2O — 0,2811

Найдено:	C_6H_{14} содержит:
C — 83,41%	C — 83,71%
H — 16,34	H — 16,28

Как свойства отвечающего ему кетона, так и самого углеводорода, как видно будет ниже, делают несомненным его тождество с триметилэтилметаном.

Этот гексан нитруется гораздо труднее всех остальных изомеров, не исключая нормального. Азотная кислота ⟨уд. в.⟩ 1,075 при 115—120° в течение 24 часов действует очень слабо. Давление в трубке незначительное; получилось очень небольшое количество кристаллического нитропродукта и нелетучих кислот; с кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,235 при 100° в течение 26 часов — никакого изменения, и только со 110° начинается образование нитропродукта.

ВТОРИЧНЫЙ НИТРОПРОДУКТ $(CH_3)_3CCHNO_2CH_3$[6]

Он был получен нитрованием фракции 49—50° кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,235 при температуре не выше 100° и обработан, как указано выше.

После вторичной обработки щелочью нитросоединение выделено из щелочного раствора отчасти угольной кислотой, отчасти перегонкой с борной кислотой. Продукт растворен в небольшом количестве петролейного эфира и высушен хлористым кальцием. По отгонке эфира вещество перегналось с дефлегматором почти без остатка при 165—166°. Но довольно значительная часть его улетучивается с петролейным эфиром уже в низших фракциях. Так, дистиллят, кипевший при 100°, оставил при свободном испарении кристаллы нитропродукта.

Нитросоединение из расплавленного состояния, при медленном охлаждении, застывает в длинные прозрачные призмы. Он⟨о⟩ плавится при 40° и при обыкновенной температуре по упругости и неспособности легко растираться напоминает камфору. Он⟨о⟩ кипит с погруженным термометром без разложения при 167,5—167,8°, $B = 748$ мм, и легко растворяется в простом и петролейном эфире и в алкоголе, из которого водой выделяется сначала в виде масла, превращающегося в кристаллы от нового прибавления воды. Из растворов получается в иглах. Запах его камфорно-скипидарный. Он⟨о⟩ легко возгоняется и улетучивается на воздухе, а также с парами растворителей. Его калийное соединение представляет белые блестящие чешуйки, но оно образуется очень медленно при взбалтывании с крепким теплым раствором щелочи. Из щелочных растворов нитросоединение легко выделяется угольной кислотой прямо в кристаллах, плавающих на поверхности жидкости.

Анализ дал следующие цифры:

Взято 0,2333 г, получено CO_2 — 0,4703, H_2O — 0,2135

Найдено:	Требуется:
C — 54,97%	C — 54,96%
H — 10,16	H — 9,92

Амин $(CH_3)_3CCHNH_2CH_3$ получен восстановлением нитрогексана оловом и соляной кислотой. Это жидкость с довольно тяжелым запахом, кипящая при 101,5—102,5°, при $B = 751$ мм, на воздухе не дымит. При комнатной температуре амин растворяет в себе рав-

ный объем воды и смесь мутится при нагревании; для растворения 1 объема амина требуется 21,3 объема воды. Хлористоводородная соль кристаллизуется из теплых растворов мелкими иголками.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО УГЛЕВОДОРОДА

Для удобства манипуляций и в расчете избежать разложения третичного иодюра под влиянием цинкового соединения на HJ и бутилен мы смешивали реагирующие вещества в обратном порядке против того, как поступал Горяинов. Он прибавлял цинкэтил к иодюру и получил углеводород, разводя спиртовой раствор, в котором улавливались пары его, водой. Опыт показал, что при осторожном ведении реакции из спирта получается очень незначительное количество продукта. Третичный иодюр, приготовленный по Бутлерову из алкоголя, был очищен перегонкой. При 170 мм он кипел при 54,5—54,75°. Удельный вес его $d^{15}_{15} = 1{,}561$.

Иодюр в количестве 83 г приливался по каплям через воронку в колбу, наполненную угольной кислотой и содержащую 30 г цинкэтила (продажный), т. е. в количестве несколько большем одной частицы на две частицы иодюра. Колба соединялась с обратным холодильником, охлаждалась снеговой водой и постоянно взбалтывалась. Так как оказалось, что из холодильника ничего не стекало обратно, то он, собственно говоря, излишен. Газы можно отводить просто трубкой. Когда весь иодюр был прилит, отчасти загустевшая смесь оставлена до следующего дня в водяной бане, причем она превратилась в густую кашицу. Затем, не отнимая промывных стклянок со спиртом, в охлажденную колбу приливалась по каплям вода через воронку с краном, наблюдая, чтобы струя газа в промывных стклянках была медленная. Под конец прибавлено несколько капель соляной кислоты для растворения небольшого количества хлопьев гидрата цинка. Выделился слой углеводородов, бóльшая часть которых перегналась на водяной бане. Эта часть, по прибавлении капли красной азотной кислоты, получила довольно явственное фиолетовое иодное окрашивание. Вместе с углеводородом,

выделившимся из спирта при разбавлении его водой, все было обработано при обыкновенной температуре серной кислотой, причем углеводород слегка окрасился иодом.

После промывки содой и водой и сушки с хлористым кальцием, углеводород в количестве 7 г без остатка кипел с дефлегматором при 49,5°, $B = 756$ мм.

Углеводород представляет легкоподвижную жидкость с запахом чистого бензина. После обработки дымящей азотной кислотой он кипел с погруженным термометром при 760 мм при 49,6—49,7° и имеет уд. в. $d_0^0 = 0{,}6662$; $d_{20}^{20} = 0{,}6488$.

Серноазотная кислота на него не действует при обыкновенной температуре. Самая крепкая азотная кислота действует медленно, так что в течение месяца в шести объемах кислоты растворилось только около $^3/_{10}$ объемов углеводорода. Действие разведенных кислот указано выше. При нагревании до 100° с дымящей кислотой углеводород растворился и, по испарении кислоты, получилось сравнительно незначительное количество кристаллической кислоты.

Несомненно, что этот углеводород имел Йонг* в исследованной им фракции американского бензина с т. к. 49,5—49,6°. Присутствие в этой фракции пентаметилена доказано им получением из нее при окислении азотной кислотой глутаровой кислоты. Но пентаметилен имеет, по Вислиценусу, $d_4^{20,5} = 0{,}7506$; наш углеводород при $d_0^{20} = 0{,}6448$, а углеводород Йонга при $d_4^0 = 0{,}7035$, что указывает на присутствие углеводорода легче пентаметилена, кипящего, по Вислиценусу, при $50^1/_4 - 50^3/_4$°. Что эта примесь состояла из триметилэтилметана — ясно из того, что крепкая азотная кислота при обыкновенной температуре не действовала на исследованную Йонгом фракцию, и присутствие этого углеводорода в американской нефти можно считать доказанным.

Недавно Симонович** получил углеводород т. к. 47,5—50° при действии иодистого изобутила на иодцинкэтил. Симонович назы-

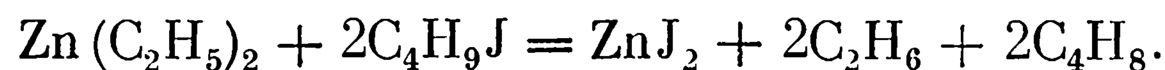
* S. Young. J. Ch. Soc., *1898*, 907.

** Л. Л. Симонович, ЖРХО, 1899, *31*, 38.

вает этот углеводород триметилпропаном и полагает, что он образовался вследствие изомеризации иодистого изобутила в третичный иодюр. Хотя слишком высокий удельный вес углеводорода $d_0^0 = 0{,}7305$ резко отличает его от нашего углеводорода, но возможно, что это свойство, а равно и точка кипения обусловливаются примесями. Обработка азотной кислотой дает возможность легко в этом убедиться.

Часть углеводорода, не перешедшая на водяной бане, была отогнана в струе водяного пара в количестве 2,3 г. При фракционировке с дефлегматором она разбилась на фракции: до 80°; 80—140°; 140—172°. Остаток из Вюрцевской колбочки кипел при 172—210° и даже выше, до 225°. Все фракции обесцвечивали пары брома, в особенности же 3-я и 4-я, и представляли, без сомнения, продукты полимеризации изобутилена; первая же фракция содержала небольшое количество изогексана.

Так как изогексана получено около 7 г, между тем как по вычислению должно было получиться 38 г, то очевидно, что бо́льшая часть иодюра разлагается в другом направлении и реакция идет по преимуществу по уравнению:



$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_4H_9J = ZnJ_2 + 2C_2H_6 + 2C_4H_8.$$

При этом только незначительная часть изобутилена полимеризуется.

Москва, 27 марта 1899 г.



О БЕНЗОЛЕ В ГРОЗНЕНСКОЙ НЕФТИ И ЕЕ ХИМИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ

Журнал Русского физико-химического общества, 1902, *34*, 635—636

В 1897 г. мне случилось исследовать бензин из грозненской нефти с целью сравнить его сходства с бакинским бензином Апшеронского полуострова. Считаю полезным сообщить полученные результаты, так как они могут служить для характеристики грозненской нефти, до сих пор еще весьма мало исследованной.

Как известно, грозненская нефть в техническом отношении сильно отличается от нефти Апшеронского полуострова тем, что содержит гораздо *меньше керосина* и, наоборот, гораздо *больше легких углеводородов*, в том числе и бензина. Высококипящих частей (остатков, мазута) в ней тоже больше, и притом несравненно более густой консистенции. Кроме параффина, это, повидимому, зависит от значительного содержания окислившихся углеводородов.

Легкие углеводороды: петролейный эфир, бензин и лигроин — и теперь уже получаются в значительных количествах на грозненских заводах и не находят применения[1].

Исследованный бензин уд. в. $0{,}730_{15°}^{15°}$ имел очень неприятный запах сернистых соединений, которые при фракционировке все отгоняются до 35°. При медленной фракционировке с дефлегматором в два с половиной аршина перегонка началась при 20° и, несмотря на холодильник в $1^1/_2$ аршина, выделялось много газов. Различные фракции, по обработке их серноазотной кислотой, имели одинаковый удельный вес с соответствующими очищенными фракциями бензина из апшеронской нефти.

Для примера привожу фракции:

65—85°	$d = 0{,}726$	(балаханская)	0,726	(грозненская)
85—95	0,743	»	0,743	»

Это полное сходство, конечно, случайное, потому что и для апшеронского бензина из различных буровых редко получаются вполне сходные удельные веса, по крайней мере для фракций в пределах 2°. Иногда они разнятся даже во второй десятичной. Но во всяком случае сходство удельных весов обоих бензинов доказывает сходство их химического состава. Грозненский бензин также представляет смесь нафтенов, пентаметиленов с параффинами, при преобладании первых. Относительные количества более тщательно выделенных фракций показали, что, сравнительно с бакинским, в нем содержалось менее гексанафтена и больше гептанафтена и метилпентаметилена. Но эти количества могут быть также случайны только для данного образца, потому что он получен на заводе не из свежей нефти, а из смеси ее с резервуарной, или, как называют, амбарной, нефтью и лигроином*. Не изменяя общего характера состава, это может влиять на относительные количества отдельных углеводородов.

Особенно было интересно сравнить содержание бензола. В продукте, кипевшем до 105°, найдено 3,79% бензола с примесью некоторого количества толуола.

Таким образом, количество бензола *в шесть раз* превышает то, которое было найдено мною в апшеронском бензине, уд. в. 0,730, в погоне, кипевшем до 95°. По всей вероятности, грозненская нефть вообще более богата ароматическими углеводородами.

Такое содержание бензола даст возможность получать его нитропроизводные прямо из бензина после его тщательной фракционировки с колонными аппаратами[2].

Москва, 1 мая 1902 г.



* Продукт перегонки, промежуточный между бензином и керосином.

ЕСТЬ ЛИ СУБЕРАН В НЕФТИ?

Журнал Русского физико-химического общества,
1902, *34*, 917—918

Мною уже раньше делались попытки к отысканию суберана в кавказской нефти, но безрезультатно. Обладая теперь более обстоятельным знакомством со свойствами различных форм предельных углеводородов, я снова попытался найти его в имевшейся у меня вполне очищенной фракции, кипевшей 114—116°.

634 г углеводорода после двух новых фракционировок дали:

1) 110—112°, d_{15}^{15}=0,743, 35 г; 2) 112—113°, d=0,740, 84 г; 3) 113—114°, d=0,741, 142 г; 4) 114—115°, d=0,743, 65 г; 5) 115—116°, d=0,743, 134 г; 6) 116—117°, d=0,750, 90 г *.

Раньше для фракции 116—118° мною был найден тот же уд. в. $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ = 0,748 **. В следующих фракциях 118—120°, 120—122° и 122—124°, содержащих метадиметилнафтен и его изомеры (октонафтены), $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ = 0,748, 0,756 и 0,762, хотя и замечается повышение удельного веса, но незначительное. Разница в удельном весе фракции 116—117° и суберана $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ = 0,816 настолько велика, что в этой фракции суберан мог содержаться лишь в незначительном количестве или же совсем отсутствовать. Чтобы выяснить этот вопрос, я воспользовался постоянством суберана с крепкой азотной кислотой. С этой целью 795 куб. см углеводорода с т. к. 114—118°, очень тщательно выфракционированного, обрабатывались последо-

---

* Определение удельного веса весами Вестфаля (*W*).

** В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 59; Ann., 1898, *301*, 172.

вательно сначала небольшим количеством азотной кислоты ⟨уд. в.⟩ 1,53, с разогреванием до 60°, а под конец с 2—3 объемами в болтушке при температуре не выше 25—27°, до тех пор, пока углеводород давал едва заметное разогревание с свежей кислотой. После обычных очисток осталось 10 куб. см, $W = 0{,}750$. При дефлегмации получены фракции: ниже 116° очень немного, 116—117° — главная и остаток 117—118°, уд. в. $d_0^0 = 0{,}7627$.

Анализ главной фракции дал следующее:

0,1818 г. дали CO_2 — 0,5658, H_2O — 0,2467, что отвечает C — 84,89% H — 15,18%. Требуется для C_7H_{14}: C — 85,61%, H — 14,39%; для C_8H_{18}: C — 84,14%, H — 15,86%. Среднее для этих веществ: C — 84,87%, H — 15,07%.

Сожжение фракции низшей дало то же количество водорода — 15,15%. Углерод был потерян.

Температуры кипения и удельные веса для четвертичных углеводородов найдены нами раньше следующие:

Триметилэтилметан 49,7°, $d_0^0 = 0{,}6662$, $d_0^{20} = 0{,}6488$.

Триметилпропилметан 78°, $d_0^0 = 0{,}6910$, $d_0^{20} = 0{,}6743$.

Для триметилбутилметана вероятные величины 106° (?), $d_0^0 = 0{,}716$ (?).

Для триметиламилметана 130° (?), $d_0^0 = 0{,}704$ (?).

Нормальный октан 124°, $d_0^0 = 0{,}7188$, $d^{17} = 0{,}7032$.

Так как после обработки азотной кислотой здесь не могло быть третичных углеводородов, то, принимая во внимание эти величины и найденный удельный вес углеводорода, очевидно, что он представляет смесь парафинов, может быть триметилбутилметана и нормального октана, с примесью циклического углеводорода. Последним, судя по точке кипения, может быть только гептаметилен. Присутствие его в кавказской и других сортах нефти представляется, таким образом, весьма вероятным[1].



ХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



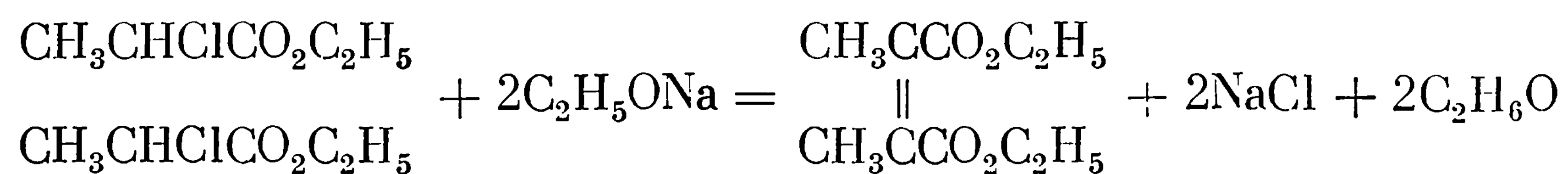
ГОМОИТАКОНОВАЯ КИСЛОТА [1]

(*Совместно с Г. А. Крестовниковым*)

Журнал Русского физико-химического общества,
1879, *11*, 255—256

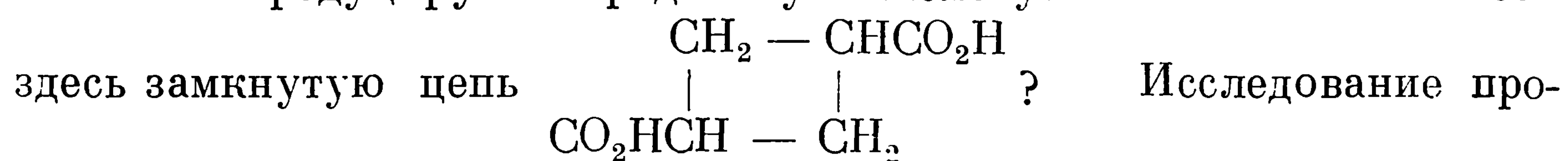
Известно, что при действии алкоголятов натрия на моногалоидосубституты жирных кислот получаются кислые эфиры ряда гликолевой кислоты. Но если на эфир галоидокислоты действовать *сухим* алкоголятом, то реакция принимает отчасти другое направление. Мы употребляли α-хлоропропионовый эфир и этилят, а также метилят натрия, высушенные при 200°.

При прибавлении к подогретому эфиру алкоголята происходит сильная реакция; развивающеюся теплотой отгоняется алкоголь и частию хлоропропионовый эфир. В продуктах реакции нами найдено, кроме алкоголя, не измененного хлоропропионового эфира и этиломолочного эфира, еще эфир, кипевший выше 200°. Главную часть составляет этиломолочный эфир, искомое же вещество получается в сравнительно очень небольшом количестве. После фракционировки оно кипит и омылением едкой щелочью, а еще лучше соляной кислотой, переходит в кристаллическую кислоту, довольно трудно растворимую в холодной воде и очень хорошо кристаллизующуюся. Она плавится при 170—171°. Анализ как свободной кислоты, так и ее серебряной соли приводит к формуле $C_6H_8O_4$. Кислота эта двуосновная, и образование ее эфира можно представить себе следующим образом:



$$\begin{matrix} CH_3CHClCO_2C_2H_5 \\ CH_3CHClCO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5ONa = \begin{matrix} CH_3CCO_2C_2H_5 \\ \| \\ CH_3CCO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2NaCl + 2C_2H_6O$$

Она, следовательно, непредельна и относится к адипиновой кислоте так, как итаконовая к пировинной, но нам до сих пор не удалось еще найти условия, при которых она способна соединяться с галоидами и галоидоводородными кислотами. Водород in statu nascendi ее не редуцирует в предельную кислоту. Может быть мы имеем здесь замкнутую цепь



$$\begin{matrix} & CH_2 - CHCO_2H \\ & | \qquad\quad | \\ CO_2HCH - CH_2 & \end{matrix}$$

? Исследование продолжается.

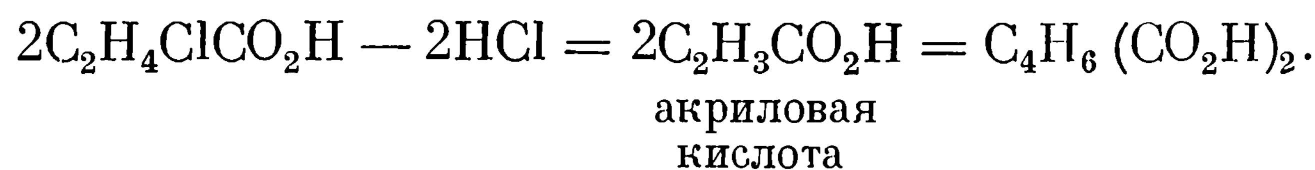


ТЕТРИЛЕНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (ГОМОИТАКОНОВАЯ[1])

(*Совместно с Г. А. Крестовниковым*)

Журнал Русского физико-химического общества,
1880, *12*, 449—461

При действии щелочей на моногалоидосубституты одноосновных кислот происходит замещение галоидов кислородом, причем, смотря по тому, ведется ли реакция в водном или алкогольном растворах (или с алкоголятами), получаются оксикислоты гликолевого ряда или их эфирокислоты. Мы старались поставить эту реакцию в такие условия, чтобы галоидокислота теряла только галоидоводород и образовавшаяся непредельная кислота, реагируя с новой частицей галоидосубститута, образовала бы удвоенный полимер одноосновной непредельной кислоты, т. е. двуосновную непредельную кислоту. В окончательной форме реакция эта, например для хлорпропионовой кислоты, должна выражаться следующим уравнением:



$$2C_2H_4ClCO_2H - 2HCl = \underset{\text{акриловая кислота}}{2C_2H_3CO_2H} = C_4H_6(CO_2H)_2.$$

Нам удалось скорее всего достигнуть цели с хлоропропионовой кислотой, но свойства полученного соединения заставляют придавать иное объяснение реакции. Условия, в которых она была ведена, однако, таковы, что только отчасти она идет в желаемом направлении, осложняясь другими процессами, которые вполне понятны и заранее предвиделись.

Мы начали наши опыты с хлоропропионового эфира и сухого алкоголята натрия. Эфир приготовлялся сначала из молочной кислоты по способу Вюрца, а впоследствии получался с завода Кальбаума, который сообщил нам, что эфир был приготовлен из хлоропропионовой кислоты, полученной охлорением. Для реакции употреблялся эфир, кипевший после фракционированной перегонки при 143—145°. Для приготовления алкоголята мы брали один атом натрия на 4 частицы безводного спирта. Когда металл перестает растворяться, колбу, соединенную с обратным холодильником, помещают в парафиновую баню, нагретую до 100°, причем алкоголят плавится и весь оставшийся натрий растворяется. Если брать натрий в большем количестве, то часть его может остаться в металлическом виде. Избыток алкоголя отгонялся в струе сухого водорода при постепенном возвышении температуры бани до 220°; затем колба разбивалась и быстро разрезанный на мелкие куски алкоголят снова сушился в струе водорода при 220° до тех пор, пока совершенно прекращалась отгонка спирта. Для реакции не следует брать за раз большого количества эфира. От 40 до 60 г его нагревалось в маленькой реторте, соединенной с приемником, до 70—80° и затем прибавлялся алкоголят в количестве 20—30 г небольшими частями в виде совершенно тонкого порошка, который следует быстро смешать с эфиром. Реакция идет очень энергично, с повышением температуры смеси до 80—90°, причем после каждого прибавления алкоголята в приемник перегоняется небольшое количество жидкости, а в реторте образуется белый осадок, постепенно буреющий по мере дальнейшего прибавления алкоголята. Под конец получается густая масса, почти затвердевающая при охлаждении. В продолжение реакции, в особенности же под конец, смесь иногда подогревалась до 100° для отгонки образовавшегося спирта, и в таком случае до прибавления новой порции алкоголята снова охлаждалась до 70—80°, иначе происходит сильное побурение и вместе с алкоголем увлекается много хлоропропионового эфира. Когда реакция окончена, смесь выливается в слабую серную кислоту, на поверхности которой всплывает бурый эфирный слой;

его промывают раствором соды до уничтожения кислой реакции, сушат на хлористом кальции и фракционируют. Жидкость, отгонявшаяся во время реакции, состоит из смеси алкоголя с хлоропропионовым эфиром. Алкоголь определен перегонкой и превращением его в иодистый этил.

При дефлегмации эфира кипение начинается около 100°, но термометр быстро повышается до 150°; между 150—160° перегоняется бо́льшая часть продукта, затем отделены части ⟨с температурами⟩ кипения 160—200° и 200—250°. Первый дистиллят представлял смесь из алкоголя, этиломолочного эфира, а главным образом из хлоропропионового эфира. После нескольких дефлегмаций второй и третьей части они выделили продукт, кипевший около 156° и имевший все внешние признаки этиломолочного эфира; это доказывают также анализы приготовленной из него серебряной соли:

I. 0,3214 г соли дали 0,1550 г Ag, определенного в виде AgCl.
II. 0,1944 » » » 0,0938 г Ag » » » AgCl.
III. 0,3308 » дали при сожигании 0,1602 Ag, 0,3332 CO_2 и 0,1420 H_2O.

Найдено:

	I	II	III	$C_5H_9O_3Ag$ содержит:
C	—	—	27,47%	26,67%
H	—	—	4,76	4,00
Ag	48,22%	48,25%	48,42	48,00

Эти не вполне точные анализы сделаны, когда еще мы не имели достаточного количества вещества, вполне очищенного перегонкой, но данные их настолько удовлетворительны, что мы не считали нужным повторять их впоследствии.

Из части, кипевшей выше 200°, был получен эфир, перегонявшийся большею частию при 227—228° без поправки. Хотя, несмотря на многократные перегонки, нам не удалось получить вещества, совершенно свободного от хлора, тем не менее, эта температура может считаться приблизительной точкой кипения эфира новой кислоты, так как около 0,5 г эфира при нагревании с азотной кислотой и ляписом в запаянной трубке дали лишь следы хлористого серебра.

Получение свободной кислоты, как показал опыт, удобнее достигается не омылением щелочью, а соляной кислотой; в последнем случае при не вполне очищенном эфире получается менее побочных продуктов, затрудняющих кристаллизацию. Обыкновенно бралась часть, кипевшая после нескольких перегонок от 200° до 240°, и нагревалась в водяной бане в грушевидной толстостенной колбе с значительным избытком крепкой соляной кислоты, в течение суток. При охлаждении колбы выделяется органическая кислота в виде бородавчатых кристаллов. После сушки их на водяной бане, для удаления соляной кислоты, и перекристаллизования с помощью животного угля получается достаточно чистый продукт. Маточный раствор после испарения соляной кислоты растворяется в воде, фильтруется от смолообразных продуктов и выпаривается продолжительное время на водяной бане с прибавлением по временам воды. Растворенный снова в воде, он кристаллизуется медленно. Отделенная отжатием от сиропообразных продуктов кристаллическая часть очищается вместе с новыми кристаллами. Животный уголь не обесцвечивает их вполне. Очищение достигается удобнее с помощью свинцовой соли. Слабый раствор кислоты насыщается отчасти углекислым свинцом и осаждается сероводородом. При охлаждении раствора, отфильтрованного от PbS и выпаренного до появления кристаллизации, получается совершенно чистая кислота. Она кристаллизуется в ромбических хорошо образованных призмах, растворяется гораздо легче в горячей, чем в холодной воде, легко в алкоголе и мало в эфире. Высушенная при 100°, плавится при 170—171° и возгоняется при несколько более высокой температуре в виде тонких игл. Она не содержит кристаллизационной воды. Азотная кислота при выпаривании ее на водяной бане с кислотой нисколько не изменяет последнюю.

Анализы дали следующие результаты:

I. 0,2831 г дали 0,5177 CO_2 и 0,1440 H_2O
II. 0,3424 » » 0,6316 CO_2 » 0,1702 H_2O
III. 0,4585 » » 0,8435 CO_2 » 0,2215 H_2O
IV. 0,3365 г серебряной соли дали 0,9790 CO_2, 0,2105 H_2O и 0,8060 Ag.

	I	II	III	IV
C —	49,88%	50,29%	50,66%	19,98%
H —	5,65	5,52	5,36	1,74
O —	44,47	44,19	44,48	16,21
Ag —	—	—	—	60,30

Формулы требуют:

	$C_6H_8O_4$	$C_6H_6O_4Ag_2$	$C_6H_{10}O_4$	$C_6H_8O_4Ag_2$
C —	50,00%	20,11%	49,31%	20,00%
H —	5,55	1,67	6,85	2,22
O —	44,45	17,89	43,84	17,78
Ag —	—	60,33	—	60,00

Бо́льшая часть солей этой кислоты трудно кристаллизуется, так: *Натровая соль* после двух месяцев осталась в виде густого сиропа.

Из *солей кальция, цинка* и *магния*, полученных насыщением кислоты соответствующими углекислыми солями, первые две высыхают в стекловидные массы, а последняя в очень концентрированных растворах застывает в белую лучистокристаллическую массу. Все они очень легко растворимы в воде.

Свинцовая соль приготовлена насыщением очень разведенного раствора кислоты углекислым свинцом; при выпаривании образует корку, состоящую из микроскопических призм. Выделившиеся кристаллы растворяются потом только после продолжительного кипячения с водой. Соль содержит кристаллизационную воду, которую окончательно теряет только при 160°, отчасти разлагаясь.

1,3985 г соли потеряли 3,1% воды, что отвечает формуле $C_6H_8O_4Pb+{}^1/_2H_2O$, которая содержит 2,5% воды. 1,0480 сухой соли дали 0,6645 PbO в виде SO_4Pb, что отвечает 63,40% PbO, формула же требует 63,89%.

Серебряная соль получена двойным разложением из аммиачной соли. Она представляет аморфный белый осадок, не растворимый в воде, не изменяемый ни при кипячении с водой, ни при сушке при 100°. Кроме вышеприведенного анализа, сделано еще два определения серебра растворением соли в азотной кислоте и осаждением в виде AgCl.

1) 0,7662 г дали 0,4587 AgCl, 2) 0,6492 г — 0,3882 AgCl, что отвечает: 1) 59,86% Ag, 2) 59,78% Ag; требуется 60,33%.

Этильный эфир $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ — довольно густая бесцветная жидкость, приятного запаха, напоминающего отчасти эфир янтарной кислоты. Кипит около 230°, без поправки.

Метильный эфир $C_6H_6O_4(CH_3)_2$, полученный действием метилята на хлоропропионовый метильный эфир, кипит около 220° и напоминает предыдущий.

При промывке сырого эфира содой часть его растворяется. Чтобы всесторонне изучить реакцию образования новой кислоты, мы исследовали также продукты, переходящие в содовый раствор. Довольно значительная часть таких промывных вод выпаривалась до значительной концентрации с едким натром. После подкисления серной кислотой и фильтрации жидкость подвергалась перегонке, причем переходила водная кислота, смесь же выделяла маслянистый слой, который увеличивался по мере концентрации жидкости и снова растворялся от прибавления воды. Это указывало на присутствие этиломолочной кислоты, которая выделяется из ее водных растворов солями*. Отделенный от соляного раствора бурый маслообразный слой при перегонке начал кипеть около 100° и температура быстро повысилась до 160°. Дистиллят оказался смесью спирта с этиломолочным эфиром, который, очевидно, образовался из алкоголя и этиломолочной кислоты под влиянием серной кислоты. Что касается до этиломолочной кислоты, то присутствие ее в водном растворе доказано несомненно, как это сейчас будет видно.

Остаток от отгона до 160° переведен в эфир насыщением смеси его со спиртом соляной кислотой. При перегонке его он оказался состоящим главным образом из этиломолочного эфира с примесью небольшого количества вещества, кипевшего гораздо выше и напоминавшего по запаху гомоитаконовый эфир.

Водный дистиллят, нейтрализованный углекислой известью, по

---

* А. М. Бутлеров, Ann., 1860. *114*, 204; 1861, *118*, 325 [2].

выпаривании дает кристаллическую корку, состоящую из мелких призм, которые при перекристаллизации дают крупные плоские призмы или отдельно образованные, или же сгруппированные в шаровидные агрегаты. По Вюрцу*, этиломолочная известь дает кристаллическую корку или образует зернистые агрегаты. Бутлеров получал ее в призмах, сгруппированных звездообразно. У обоих авторов мы не находим указания на содержание кристаллизационной воды, так как они анализировали соль, высушенную при 100°, но при этой температуре она теряет свою кристаллизационную воду, как показывает следующее определение:

0,3938 г потеряли при сушке в водяной бане 0,0462 воды, что отвечает 11,72%. 0,1255 безводной соли дали 0,0712 CaO — 14,63%Ca. Для формулы $C_{10}H_{18}O_6Ca + 2H_2O$ требуется 11,61% воды и 14,59%Ca.

Этиломолочное серебро, полученное из кальциевой соли, оказалось весьма характерной солью для этой кислоты. Оно довольно хорошо растворяется в холодной и очень легко в горячей воде. Насыщенный при кипячении раствор иногда долго не кристаллизуется и затем сразу застывает в массу чрезвычайно тонких шелковистых игл.

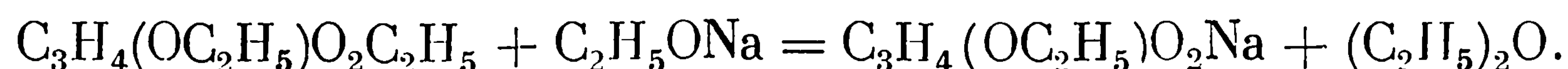
0,6830 г соли дали при прокаливании 0,2810 Ag, т. е. 47,93% Ag. В $C_3H_5O_3Ag$ содержится 48,00%Ag.

Маточный раствор, оставшийся после отделения маслообразного слоя этиломолочной кислоты, был выщелочен эфиром, после отгонки которого кислая жидкость насыщена углекислой известью. При кристаллизации известковой соли получились призматические кристаллы этиломолочной извести.

Таким образом, при действии сухого алкоголята на хлоропропионовый эфир получаются: алкоголь, этиломолочный эфир, этиломолочная кислота и гомоитаконовый эфир. Господствующими продуктами являются этиломолочный эфир и кислота, гомоитаконовый же эфир образуется в столь незначительном количестве, что, переработав около двух килограммов хлоропропионового эфира, мы имели в руках не более 30 г чистой кислоты. Образование

* A. Wurtz, Ann. chim. phys., 1860, [3], *59*, 161.

этиломолочного эфира вполне согласно с тем, что известно относительно действия алкоголята; этиломолочная кислота, очевидно, является здесь как продукт омыления части этиломолочного эфира, причем должен бы был образоваться этильный эфир по уравнению:



$$C_3H_4(OC_2H_5)O_2C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_3H_4(OC_2H_5)O_2Na + (C_2H_5)_2O.$$

Этильный эфир, однако, не был замечен нами, и вместо его, по неразъясненной причине, является, вероятно, алкоголь. Чтобы убедиться, что алкогольный остаток алкоголята и эфира не принимает непосредственного участия в синтезе нашей кислоты, нам весьма важно было доказать, что получающийся при реакции алкоголь образуется не только вследствие омыления эфира, но выделяется также и из алкоголята. Хотя то обстоятельство, что мы наблюдали образование алкоголя в самом начале реакции, когда избыток хлоропропионового эфира, вероятно, препятствовал омылению этиломолочного эфира, говорит в пользу высказанного предположения, мы сочли необходимым изменить реакцию таким образом, что вместо этилята брали метилят, а также вместо этильного эфира хлоропропионовой кислоты ее метильный эфир. Если во всех этих случаях получается одна и та же кислота, то, очевидно, в образовании ее принимает участие только кислотный радикал хлоропропионового эфира.

Действие метилята на хлоропропионовый этильный эфир. Реакция велась при тех же условиях, как и в предыдущем случае и сопровождалась теми же явлениями, но смесь буреет здесь не так сильно, как с этилятом. В два приема переработано 90 г эфира и 45 г метилята. Промытый содой и высушенный эфир начал кипеть при 120°, и бóльшая часть перегонялась до 170°; остальное перешло ⟨при⟩170—230°. Эта часть была так незначительна, что без дальнейшей очистки ее фракционированием она разложена соляной кислотой. Полученная кислота содержала значительную примесь некристаллизующегося сиропа. По отжатии и перекристаллизовании получаются бесцветные кристаллы кислоты, сходной по всем свойствам с описанной выше. Она плавилась, после высушивания на воздухе,

при 169—170°. При фракционировании части, кипевшей 120—170°, бо́льшая часть перегонялась 140—150°, что представляло очевидно смесь хлоропропионового с метиломолочным этильным эфиром.

Жидкость, отгонявшаяся во время реакции и содержащая хлоропропионовый эфир, перегонялась из водяной бани, и то, что перешло при этом, обработано иодом с фосфором. Полученный иодюр после нескольких перегонок кипел большею частью 44—47°, что указывает на присутствие в первоначальном отгоне метильного спирта. Так как высшая точка кипения иодюра была 70°, то очевидно, что в смеси находился также этильный алкоголь, образовавшийся омылением метиломолочного эфира. Присутствие в продуктах реакции метильного алкоголя доказывает выделение его во время реакции из метилята.

Хлоропропионовый метильный эфир и действие на него метилята. Эфир был доставлен нам заводом Кальбаума. Так как мы не нашли в литературе указаний на его свойства, то до употребления его в реакцию он был подвергнут исследованию. При перегонке он закипел ниже 100°, бо́льшая же часть переходила при 125—130° и почти столько же при 130—135°. После нескольких дефлегмаций главная часть кипела 128—130° и при 130—133°. Определение хлора в обеих частях дало следующее:

I. 0,6885 г эфира (130—133°) дали 0,8290 AgCl = 29,77%Cl
II. 0,6830 » » (130—131°) » 0,8009 AgCl = 29,00%Cl
$C_3H_4ClO_2CH_3$ содержит 28,98%Cl

Так как эфир был приготовлен на заводе из хлоропропионовой кислоты, полученной охлорением, то очевидно, что вышекипящая часть содержала примесь эфира двухлоропропионовой кислоты, весьма трудно отделяемого перегонкой. Часть, кипевшая при 128—130°, перегонялась без дефлегматора большею частью при 130—131° и представляла более чистый продукт. Эти точки кипения согласуются с данной впоследствии Георгом Кальбаумом — 132,5° с поправкой*.

* G. Kahlbaum. Ber., 1879, *12*, 343.

90 г этого эфира употреблено в два приема в реакцию с 45 г метилята. Высушенный продукт реакции начал перегоняться около 130° и все перешло до 230°. Главная часть, кипевшая после двух перегонок 130—150°, обработана последовательно несколько раз жидким метилятом для удаления хлоропропионового эфира. Очищенный таким образом метиломолочный метильный эфир кипел при 135—138°. Это вещество, сколько нам известно, никем не было получено.

Небольшое количество эфира, кипевшего выше 150°, после двух перегонок с дефлегматором дало продукт, перегонявшийся 200—220° (большею частию 215—220°) и содержавший следы хлора. Это, очевидно, метильный эфир кислоты. После омыления соляной кислотой и надлежащего очищения получились призматические кристаллы, плавившиеся, после сушки на воздухе, при 169°. Промежуточный продукт с точкой кипения 170—200° дал очень небольшое количество той же кристаллической кислоты. И в этом случае, следовательно, реакция идет в том направлении, как и при хлоропропионовом этильном эфире с этилятом.

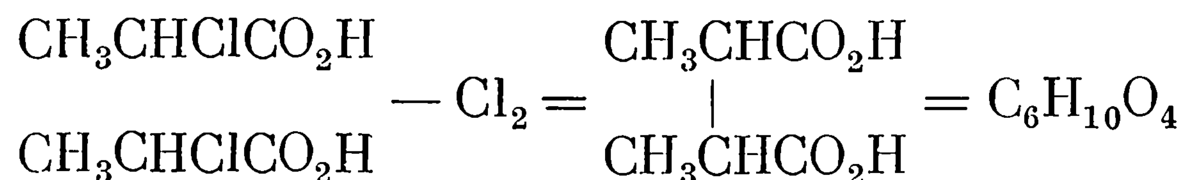
Описанная кислота по формуле представляет ближайший гомолог итаконовой кислоты и ее изомеров, почему в предварительном сообщении мы и назвали ее гомоитаконовой. С этой формулой в настоящее время известна одна кислота гидромуконовая, достаточно исследованная, чтобы не сомневаться в ее непредельности. Она плавится при 195°. Из работ Лимприхта* и его учеников мы знаем, что гидромуконовая кислота легко восстановляется амальгамой натрия в адипиновую кислоту. Бром действует на ее водный раствор легко, образуя продукты замещения, напротив того, в растворе в уксусной кислоте получается дибромадипиновая кислота.

Нагревая до 200—250° соли парадипималевой кислоты Вислиценус** получил соли состава акриловой кислоты, которые он при-

* H. Limpricht, Ann., 1873, *165*, 253.
** J. Wislicenus, Ann., 1874, *174*, 294.

нимает, однако, за производные особой, в свободном состоянии не способной существовать, кислоты *диакриловой*. В предварительном сообщении Беккуртс и Отто* упоминают о кислоте, полученной ими при действии молекулярного серебра на α-дихлоропропионовую кислоту по предполагаемому уравнению: $2C_3H_4Cl_2O_2 + Ag_4 = C_6H_8O_4 + 4AgCl$. Кислота эта не кристаллизуется, и они думают, что она тождественна (?) или изомерна с гидромуконовой.

Одним из нас** была получена в очень небольшом количестве кислота при приготовлении из α-хлоропропионового эфира изоянтарной кислоты, названная паракриловой. Так как хлоропропионовый эфир, служивший для этой реакции, приготовлялся из молочной кислоты брожения, следовательно, не содержал β-хлоропропионового эфира, то, несмотря на сходство кислоты с янтарной, она на основании анализов описана как полимер акриловой. Происхождение ее можно объяснить потерей соляной кислоты α-хлоропропионовою кислотой, с уплотнением двух частиц происшедшей таким путем акриловой кислоты в одну $C_6H_8O_4$. Хотя формула нашей кислоты установлена достаточным числом анализов, но мы не оставили без внимания близость ее точки плавления с точкой плавления кислоты, полученной Гартмутом в лаборатории Вислиценуса из диметил-ацетосукцинового эфира и названной им диметил-янтарной***. Она плавится 165—167°. Если допустить, что под влиянием алкоголята хлоропропионовый эфир теряет только хлор, то является возможность реакции по следующему уравнению:



$$\begin{matrix} CH_3CHClCO_2H \\ CH_3CHClCO_2H \end{matrix} - Cl_2 = \begin{matrix} CH_3CHCO_2H \\ | \\ CH_3CHCO_2H \end{matrix} = C_6H_{10}O_4$$

Данные Гартмута, касающиеся его кислоты, весьма скудны, но если припомнить, что Вислиценус предполагает, что получил

* H. Beckurts, R. Otto, Ber., 1877, *10*, 1503.

** Студ. Г. А. Крестовников, ЖРХО, 1877, *9*, 116.

*** F. Hardtmuth, Ann., 1878, *192*, 142.

того же строения кислоту с помощью молекулярного серебра и α-хлоропропионового эфира, и описывает ее как некристаллизующуюся, а Гартмут говорит, что его кислота вначале получается тоже в виде сиропа, то нужно думать, что вообще она очень легко растворима в воде, чем и отличается от нашей кислоты. Чтобы определить природу этой последней, мы обратили главное внимание на образование продуктов прямого присоединения. Уже то обстоятельство, что кислота, полученная из ее эфира нагреванием с крепкой соляной кислотой, не вступала с ней в соединение, указывало на ее отличие от кислот фумарового ряда; исследование действия бромистоводородной и иодистоводородной кислот и отношений ее к брому дало те же результаты.

После нагревания с дымящей бромистоводородной кислотой в запаянных трубках при 100° и испарения раствора над известью кислота получилась с первоначальной точкой плавления. Некоторое количество кислоты оставлено с бесцветной дымящей иодистоводородной кислотой в плотно закупоренной стклянке в темном месте. Через несколько дней кислота растворилась, но по разведении раствора водой выделились пластинчатые кристаллы. Оставляя раствор над твердым едким кали, мы получили кристаллы, плавившиеся опять при 170°. Но при нагревании в трубке до 140—160° происходит реакция с разложением, освобождается угольная кислота, и по испарении содержимого трубки на водяной бане получается легко растворимая в воде смесь кислот, не содержащая иода и плавящаяся при 148—165°.

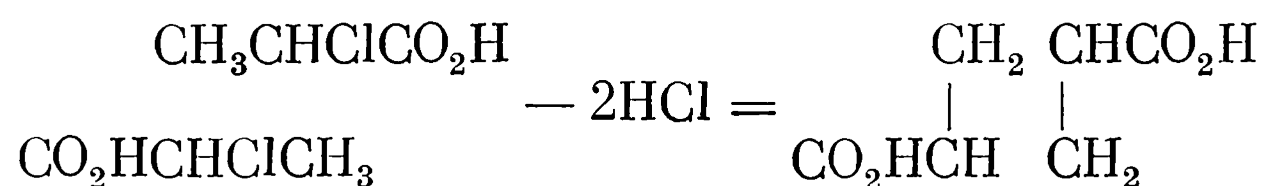
Особенное внимание было обращено на реакцию с бромом. При обыкновенной температуре этот галоид не действует на водный раствор кислоты; он не обесцвечивается и при нагревании в водяной бане, но при более высокой температуре происходит разрушение кислоты. Взято было 1,5 г кислоты и запаяно с водой и 1,6 г брома (частичное отношение). Нагревание до 130°. Когда жидкость обесцветилась, то трубка содержала угольную и бромистоводородную кислоты. По испарении жидкости получилось 1,25 г первоначальной кислоты. При нагревании этого остатка с новым количеством

брома повторилось то же явление и осталось около грамма нечистой кислоты. Фиттиг и Петри заметили, что фумаровая и малеиновая кислоты соединяются с бромом в водных растворах только спустя несколько дней, а при нагревании до 100° образуют бромомалеиновую кислоту, переходящую в трибромоянтарную, которая уже при 60° с водой распадается на CO_2 и дибромакриловую кислоту. Кекуле говорит, что при нагревании бромомалеиновой кислоты с водой и бромом получается CO_2 и $CHBr_3$. Так как мы замечали каждый раз образование нескольких капель тяжелого масла, вероятно содержащего бром, то запаяли около грамма кислоты с водой и бромом, оставив трубку на прямом солнечном свете с апреля по октябрь. По испарении необесцветившегося раствора над известью получились характерные кристаллы нашей кислоты, которые плавились при 169—170°. Опыт над действием брома в растворе хлороформа и уксусной кислоты дал тоже отрицательный результат. При нагревании трубок до 120—130° содержимое их не обесцвечивалось, и хотя хлороформ и уксусная кислота отчасти обромлялись, но полученные кристаллы имели прежнюю точку плавления.

Водный раствор кислоты не изменяется также от амальгамы натрия как в кислых, так и в щелочных растворах.

Принимая во внимание неспособность кислоты вступать в прямые соединения, мы должны допустить для нее строение, совершенно отличное от тех, которые обыкновенно допускаются в кислотах фумарового ряда, ибо иначе трудно объяснить такое различие в ее свойствах с ближайшими гомологами и с изомерной гидромуконовой кислотой. Эти соображения подтверждаются также неспособностью кислоты образовать при перегонке ангидрид. 3 г кислоты при перегонке около 260° дали незначительное количество воды, причем термометр повысился до 290°. Небольшая часть, оставшаяся в реторте, при перекристаллизации дала первоначальный продукт, между тем как дистиллят состоял из смеси кристаллических веществ, не имевшей определенной точки плавления, и небольшой примеси масла, которое по растворении в воде улетучилось почти без остатка при свободном испарении.

Таким образом, повидимому, мы здесь имеем строение с замкнутой цепью, и образование кислоты можно себе представить следующим образом:



$$\begin{matrix} CH_3CHClCO_2H \\ CO_2HCHClCH_3 \end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix} CH_2\ CHCO_2H \\ |\quad\ | \\ CO_2HCH\ CH_2 \end{matrix}$$

В таком случае кислота должна быть названа *симметричной тетрилендикарбоновой*.

Если это предположение справедливо, то при действии алкоголя⟨та⟩ на хлороуксусный эфир не должно образоваться фумарового эфира, что и подтвердил опыт. 120 г хлороуксусного эфира в три приема реагировали с сухим алкоголятом. Реакция идет весьма энергично, и полученный эфир был сильно побуревшим. При фракционированной перегонке, кроме хлороуксусного и главным образом этилгликолевого эфиров, получилось лишь ничтожное количество продукта с высшей точкой кипения, который при омылении дал следы кристаллической, довольно легко растворимой кислоты. Напротив, с бромобутириновым эфиром реакция идет, повидимому, аналогично хлоропропионовому эфиру. Кроме этилоксибутиринового эфира и этилоксибутириновой кислоты, из 50 г бромобутиринового эфира получено около 4-х г продукта, перегонявшегося при 248—253° (бо́льшая часть при 250—253°). Омылением соляной кислотой получилась сиропообразная кислота со следами кристаллизации. Она переведена в известковую соль, которая, по извлечении ее в сухом виде спиртом, дает водный раствор, выделяющий при выпаривании кристаллическую корку; отфильтрованная от более растворимой части и промытая водой, она была превращена в натровую соль и затем в серебряную. Анализ последней дал следующий результат:

0,5530 г при сожигании в струе кислорода дали 0,4750 CO_2, 0,1435 H_2O и 0.2990 Ag, что отвечает: C — 23,46%, H — 2,87, Ag — 54,07; для формулы $C_8H_{10}O_4Ag_2$ требуется: C — 24,86, H — 2,53, Ag — 55,9.

Хотя соль, очевидно, не была вполне чиста, но цифры анализа и точка кипения эфира, из которого получена кислота, заставляют думать, что мы имели высший гомолог тетрилендикарбоновой кислоты состава $C_8H_{12}O_4$ [3].

Москва, 20 октября



О ТЕТРАМЕТИЛЕНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ *

Журнал Русского физико-химического общества, 1890, *22*, 279—290

В 1879 г. мною и Крестовниковым была впервые применена реакция *сухого* алкоголята натрия к моногалоидным эфирам жирных кислот. Полученную нами из α-хлоропропионового эфира кислоту $C_6H_8O_4$ мы назвали первоначально гомоитаконовой, но тогда же было указано на неспособность ее присоединять водород и бром и высказано было предположение, что кислота, может быть, имеет замкнутую цепь

$$\begin{array}{ccc} CO_2HCH & — & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & — & CHCO_2H \end{array}$$

. Более подробные исследования вполне подтвердили последнее предположение, и кислота была названа *симметричной тетрилендикарбоновой**. Это была первая кислота с такого рода замкнутой группировкой углеродного ядра и в то же время первый случай синтеза полиметиленовых производных, а потому при исследовании ее было обращено особое вниманис на изучение реакций прямого присоединения. Испытывая различные условия, мне не удалось присоединить к ней ни водорода, ни брома, ни галоидоводородных кислот. Своеобразность состава кислоты и весьма распространенное в то время убеждение в возможности существования замкнутого ядра, по-

---

* Сообщено на заседании секции химии 2 января 1890 г.[1]

** В. В. Марковников, Г. А. Крестовников, ЖРХО, 1879, *11*, 255.

*** В. В. Марковников, Г. А. Крестовников, ЖРХО, 1880, *12*, 460.

добно бензолу, только из шести атомов углерода, заставило, по-видимому, некоторых химиков отнестись к нашему исследованию с недоверием. Теперь известен целый ряд аналогичных кислот, а реакция с сухим алкоголятом нашла удачное применение во многих других случаях, где действие его оказывается вполне аналогичным. Однако даже в последнем издании своего известного учебника Рихтер выражается так: «die dritte Tetramethylendicarbonsäure scheint die sogenannte Tetrylendicarbonsäure zu sein»[2].

Высокая цена хлоропропионового эфира и незначительный выход из него нашей кислоты заставили меня отложить дальнейшее ее исследование до более благоприятного времени. Два года тому назад я получил возможность снова вернуться к этой работе. Я начал с получения ангидрида, который имел особый интерес ввиду параположения карбоксильных групп. Но прежде описания сделанных в этом направлении опытов прибавлю еще несколько слов к описанию свойств кислоты, данному раньше.

Даже при незначительных количествах она получается из водных растворов при медленной кристаллизации в прекрасно развитых совершенно прозрачных четырехсторонних широких призмах, или налегающих одна на другую, или образующих друзы. Но чаще, в особенности из горячих растворов, она кристаллизуется в плоских узких призмах до 5 мм длины, иногда прозрачных, иногда матовых, и нередко при рассматривании в лупу такие кристаллы имеют перпендикулярно к длинной оси черты, как бы делящие призму на равные части. В безводном алкоголе при обыкновенной температуре она растворяется легко, а в эфире гораздо труднее. При свободном испарении алкогольного раствора нет хорошей кристаллизации: образуются мелкие бородавчатые агрегаты. Для определения растворимости кислота обливалась водой и слегка нагревалась при помешивании, и затем вместе с нерастворившимися кристаллами раствор оставлялся часов на 12. Затем, слитый со старых и вновь выделившихся кристаллов, раствор отвешивался, выпаривался, и остаток сушился при 105—110° 6 часов. Два определения при 17 и 20° дали почти сходные результаты: в 100 частях

воды растворяется 3,8 части кислоты, или 1 часть кислоты в 26 частях воды.

При нагревании в течение 48 часов водного раствора с прибавкой нескольких капель серной кислоты бóльшая часть ее не изменяется; раствор имел, однако, слабо кислый запах. С иодоводородной кислотой уд. в. 1,96 уже при 180° замечается разложение; нагревание продолжалось при 250°; давление в трубке довольно слабое; угольной кислоты не образуется, но, повидимому, горючий газ (C_4H_8?).

Хлорангидрид кислоты может быть получен легко. Совершенно сухая, порошковатая натронная соль кислоты реагирует легко с PCl_5 при обыкновенной температуре; под конец смесь немного нагревалась. По разложении льдом остается тяжелое масло. Извлекая его эфиром, можно получить, по испарении последнего, хлорид в виде игольчатых кристаллов. Приливая к эфирному раствору крепкий водный аммиак, получаем амид, переходящий вместе с нашатырем в водный слой.

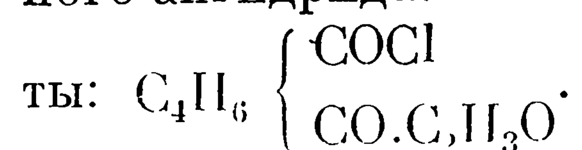
Я не остановился на исследовании этих продуктов, так как остававшаяся тогда в моем распоряжении кислота обещала более интересные результаты в другом направлении.

Серебряная соль тетрилендикарбоновой кислоты имеет некоторые особенности, которые не мешает иметь в виду, чтобы не терять этот дорогой продукт. Прибавляя азотнокислого серебра к довольно крепкому раствору натровой соли, замечается сначала полное растворение осадка. Затем он появляется уже в виде кристаллического порошка, и полное осаждение происходит лишь через несколько часов. Но в маточном растворе остается еще много серебряной соли, из которой можно снова извлечь кислоту, осаждая серебро соляной кислотой, выпаривая раствор досуха и извлекая спиртом.

Первоначально для получения ангидрида испытан был способ Аншютца как более простой. Совершенно сухая кислота смешивалась с чистым хлористым ацетилом, взятым почти в двойном количестве против теоретического, а именно: на 3 г кислоты 6 г хлористого ацетила, и смесь оставлена в запаянной трубке два дня при комнатной температуре. Кислота осталась нерастворенной,

но при нагревании около 90° образовался очень скоро однородный раствор, из которого даже через сутки не выделялись кристаллы. Жидкость, помещенная в вакуум-эксикаторе над твердым едким натром при разрежении до $^3/_4$ атмосферного давления, довольно скоро превратилась в густую липкую массу, в которой на другой день появились кристаллы; количество их постепенно увеличивалось, и через пять дней почти все превратилось в белую кристаллическую массу с запахом хлористого ацетила. Отжатые кристаллы плавились при 166—169°.

Предполагая, что нагревание было недостаточно, опыт повторен при тех же условиях, но трубка нагревалась 10 часов при 100°. Явления были те же, с тою только разницей, что запах кристаллов, а в особенности не успевшей закристаллизоваться жидкой части, напоминал в то же время уксусный ангидрид. Запах кристаллов не исчезал ни после сушки при 90°, ни после продолжительного стояния над едким натром. Кристаллы, быстро промытые небольшим количестом абсолютного эфира и высушенные при 105°, плавились при 168,5—169°, т. е. имели почти точку плавления первоначальной кислоты, но они содержали значительное количество хлора. Без промывки эфиром, но после сушки при 132° в течение часа запах остается, содержание же хлора, повидимому, меньше, но точка плавления почти та же, как и в первом опыте: 166—168°. Кристаллическое вещество довольно легко растворимо в абсолютном эфире, который растворяет сначала менее чистую часть. Быстро промывая в два, три приема кристаллы так, чтобы около $^1/_3$ осталось нерастворенным, и испаряя эфир над серной кислотой в эксикаторе, получаем кристаллическую корку, которая показывает признаки плавления уже при 120° и плавится при 156—159°. Остаток после извлечения тоже растворен в эфире, который оставляет кристаллическую корку, содержащую много хлора и плавящуюся при 166—169°. Очевидно, что мы здесь не имеем ни ангидрида, ни смешанного ацетильного ангидрида. По всей вероятности, это *ацетохлорангидрид* кислоты:



$C_4H_6\left\{\begin{array}{l}COCl\\CO.C_2H_3O\end{array}\right.$.

При осторожном нагревании в пробирке несколько выше точки плавления он начинает слегка пениться, выделяя хлористый ацетил, а затем возгоняется.

Для получения ангидрида более применимым оказался способ, данный мной одновременно с Аншютцем и состоящий в действии хлористого ацетила на серебряную соль, причем реакцию можно вести при более низкой температуре и удается обыкновенно уловить еще и промежуточный продукт: смешанный ацетоангидрид.

Опыт показал, что при действии избытка хлористого ацетила на серебряную соль нашей кислоты получается смешанный ангидрид с примесью кристаллического вещества, содержащего хлор и имеющего все свойства соединения, описанного выше. Поэтому, чтобы получить чистое ацетильное производное, необходимо брать небольшой избыток серебряной соли. Она очень сильно реагирует с хлористым ацетилом и потому обливалась значительным количеством абсолютного эфира, и к ней понемногу приливался раствор в таком же эфире хлористого ацетила. Затем смесь кипятилась с обратным холодильником пока проба перестала указывать в эфире содержание хлора, для чего требуется не более 5 часов нагревания. Эфирный раствор быстро фильтровался, хлористое серебро промывалось эфиром, который отгонялся, и остаток помещался в эксикаторе над серной кислотой. Скоро получается довольно густая бесцветная жидкость с запахом уксусного ангидрида и хлористого бензоила, который со временем исчезает, и жидкость становится совершенно густой. Она тяжелее воды и растворяется в ней при обыкновенной температуре медленно, при нагревании же скорее, причем исчезает ароматический запах и при охлаждении выкристаллизовывается первоначальная кислота, а в растворе содержится еще уксусная кислота. В безводном спирте вещество это растворяется легче и образует, между прочим, уксусный эфир. Так как не было гарантии в совершенной чистоте продукта, то аналитические данные, окончательно подтверждающие его природу, были получены следующим образом.

0,5430 г вещества помещены в стеклянный цилиндр с притертой

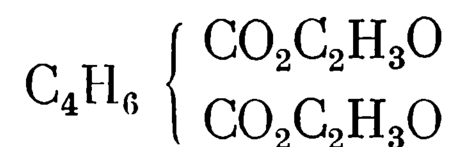
пробкой и облиты 5 куб. см воды. Через ночь выкристаллизовались призмы тетрилендикарбоновой кислоты. Воды добавлено до 40 куб. см и протитровано едким натром с содержанием в 1 куб. см — 0,00610 г NaOH.

11,5	куб.	см	потребовали	15,6	куб.	см,	или	на	10	куб.	см	13,56
11,5	»	»	»	15,7	»	»	»	»	10	»	»	13,65
13,5	»	»	»	18,4	»	»	»	»	10	»	»	13,63
									Среднее			13,61

т. е. на 40 куб. см израсходовано 54,44 куб. см=0,332084 г NaOH.

Если вещество было смешанный ангидрид, то образовавшаяся уксусная и тетраметилендикарбоновая кислоты требуют для насыщения 0,3290 г NaOH.

Таким образом, это, несомненно, ангидрид формулы



$$C_4H_6 \begin{cases} CO_2C_2H_3O \\ CO_2C_2H_3O \end{cases}$$

При нагревании до 150—160° в пробирке вещество разлагается, выделяя пары с запахом уксусной кислоты, но не ее ангидрида, и затем начинается возгонка кристаллического вещества, плавившегося при 168—169°, а остаток при охлаждении застывает в кристаллы. Так как чистая тетрилендикарбоновая кислота с тем же термометром и при тех же условиях плавилась при той же температуре, то надо думать, что смешанный ангидрид при указанных условиях распадается на уксусную кислоту и тетраметилендикарбоновую.

Ангидрид тетрилендикарбоновой кислоты, повидимому, может быть получен в виде очень густой бурой жидкости при перегонке под уменьшенным давлением смешанного ангидрида, если остановить перегонку, когда отгонится ангидрид уксусный и начинает перегоняться изомерный ангидрид кристаллический. Таким образом полученный ангидрид был нечист, и только после долгого сохранения он постепенно переходит в кристаллическую массу.

Ангидрид очень трудно растворим в кипящем абсолютном эфире. Сиропообразная его форма, полученная побуревшей при перегонке

ацетильного производного, зависит, очевидно, от примесей. В самом деле, при перегонке его под обыкновенным давлением сначала около 252° переходит изомерный ангидрид почти бесцветный, а потом при 260° — довольно сильно окрашенный, и в остатке получались бурые продукты разложения. За предположение, что здесь мы имеем ангидрид симметричной кислоты, говорит способность трудно растворимого в эфире сиропообразного продукта переходить с водой в первоначальную кислоту.

Для приготовления изомерного ангидрида служил мне вышеописанный смешанный ангидрид. Сначала перегонка его велась при давлении 20 мм. Бóльшая часть уксусного ангидрида переходила около 70°, а затем термометр быстро повышался до 130°, причем перегонялась бóльшая часть нового ангидрида. Но опыт показал, что перегонку можно вести совершенно удобно под обыкновенным давлением. Сначала тоже гонится уксусный ангидрид до 180°, потом небольшая часть 180—240° и главная 240—260°, которая скоро застыла в кристаллическую массу. Как в этом случае, так и при уменьшенном давлении должно остановить перегонку, когда дистиллят начинает буреть; в противном случае даже повторенные перегонки не дают вполне бесцветного ангидрида. После двух перегонок в пределах 250—252° (термометр Цинке) получается почти совершенно чистый продукт, тотчас затвердевающий, если приемник охлажден водой. Ангидрид есть кристаллическое бесцветное тело, после промывки эфиром плавящееся при 49—50° в бесцветную жидкость[3]. При застывании он образует мелкие игольчатые кристаллы, большею частью группирующиеся звездами; вполне застывший, он представляет белую, с виду аморфную массу. Примеси иногда замедляют кристаллизацию даже при 0°. Ангидрид кипит при 254—255° с поправкой; трудно растворим в абсолютном эфире, который оставляет по испарении мелкие иглы. В воде растворяется медленно; будучи слегка нагрет, плавится под водой в бесцветное масло, снова застывающее при охлаждении; оно медленно растворяется даже при взбалтывании, но около 80° растворение идет быстро. Из таких растворов получается уже но-

вая кислота. При продолжительном сохранении он, даже в хорошо закупоренном помещении, сполна переходит в кислоту. Анализы ангидрида дали

I. 0,309 г дали CO_2 — 0,6429, H_2O — 0,1394; C — 56,73%, H — 5,00%
II. 0,4080 » » CO_2 — 0,8554, H_2O — 0,1784; C — 57,18, H — 4,85 .

Анализ II сделан с совершенно бесцветным продуктом, кипевшим при 252° без поправки. Формула $C_6H_6O_3$ требует C — 57,14%, H — 4,76%.

Полученная из этого ангидрида кислота почти в десять раз легче предыдущей растворима в воде.

Определения показали, что 100 частей воды при 21° растворяют 33,7 части кислоты, или одна часть ее растворяется в 2,9 ⟨частях⟩ воды. Но совершенно чистый продукт, тем не менее, кристаллизуется хорошо до последней капли. Для этого ее раствор должен быть выпарен до густоты жидкого сиропа.

Большею частью она получается в виде мелких почти прямоугольных ромбов, напоминающих мелкие кристаллы тростникового сахара, иногда же почти сплошь образуются короткие призмочки, похожие на кристаллы симметричной кислоты, но они равносторонни и с ромбическими вершинными плоскостями и не имеют поперечных черт. При перекристаллизовке призматические кристаллы иногда сполна переходят в ромбики. Кислота не содержит кристаллизационной воды, но при 100° происходит постоянная убыль в весе, при температуре же немного выше плавления возгоняется. Совершенно чистая кислота, высушенная при 130°, плавилась при 138—139°, без поправки. Отобранные отдельные призмы после сушки при 100° сделались матовыми и плавились при 138—140°. Но достаточно незначительной примеси, чтобы понизить температуру плавления на 2—3°. В абсолютном алкоголе кислота растворяется очень легко, в абсолютном эфире очень мало, в обыкновенном же несколько лучше. Анализы в струе кислорода дали:

I 0,2955 г дали CO_2 — 0,5450, H_2O — 0,1535.

При более тщательной промывке кислорода:

II. 0,2513 г дали CO_2 — 0,4612, H_2O — 0,1276.

I	II	Требуется: для $C_6H_8O_4$	для $C_6H_{10}O_4$
C — 50,28%	C — 50,04%	C — 50,00%	49,31%
H — 5,75	H — 5,61	H — 5,54	6,85

При нагревании в течение 18 часов при 200—210° слабого водного раствора с прибавкой нескольких капель соляной кислоты изменения не произошло и более трудно растворимой кислоты не образовалось, только точка плавления была менее явственна. Около грамма кислоты нагрето при 250° с водой с прибавкой нескольких капель серной кислоты. Давления в трубке не было, но при перегонке получилась вода с слабым запахом муравейной кислоты. Остаток содержал почти неизмененную кислоту, плавившуюся при 131°.

При перегонке кислота теряет воду легко, причем термометр показывает 100°, затем, поднявшись до 252°, останавливается, и в это время перегоняется уже ангидрид.

Натровая соль из очень концентрированных растворов кристаллизуется в виде микроскопических коротких игл, собранных в пучки или звезды; на иглах по всей длине иногда сидят кругом еще более мелкие иглы. При медленном испарении на водяной бане выделяется, повидимому, менее водная белая соль, и вообще с небольшим количеством воды соль менее растворима при высокой температуре.

Аммиакальная соль тоже очень легко растворима и кристаллизуется тонкими иглами.

Известковая соль получается насыщением раствора кислоты углекислой известью без нагревания. При кипячении такого раствора тотчас выделяется белый порошок, который потом очень трудно растворяется в холодной и горячей воде. При настаивании его с большим количеством воды и выпаривании на водяной бане получаются корки кристаллического сложения. При смешении

раствора натровой соли с хлористым кальцием осадок появляется только при нагревании.

Весьма характерна также бариевая соль. При смешении слабого раствора натровой соли с хлористым барием через несколько времени начинают выделяться иглы. Крепкие растворы дают тотчас кристаллический осадок, постепенно увеличивающийся. После промывки и упаривания маточного раствора из него получаются иглы около 0,5 см длиной. При перекристаллизовке чистой соли кристаллы получаются мельче. Растворы средней концентрации не дают осадка бариевой соли, но при нагревании тотчас образуют кристаллический осадок, состоящий из микроскопических игл. После высушивания в эксикаторе соль теряет кристаллизационную воду при 100°: 0,6925 г соли потеряли 0,074, что отвечает 10,60% воды. $C_6H_6O_4Ba + 2H_2O$ содержит 11,49%. В безводной соли содержится: Ba 49,10%; найдено 48,41%. Определение растворимости безводной соли показало, что 1 часть соли требует около 150 частей воды для своего растворения.

С сернокислыми солями магния, цинка, с хлорной ртутью натровая соль не дает осадка даже при нагревании. С уксусным свинцом получается при нагревании осадок, отчасти растворяющийся при охлаждении. С медным купоросом при тех же условиях образуется зеленый осадок, совершенно растворяющийся при охлаждении.

Серебряная соль, в отличие от изомерной, получается тотчас по прилитии раствора ляписа к слабому раствору натровой соли, как тяжелый кристаллический порошок, трудно растворимый даже в кипящей воде. Осаждение полное.

0,4905 г высушенной при 110° соли дали CO_2 — 0,360 г, H_2O — 0,0853 г и Ag — 0,295 г, что отвечает: C — 20,02%, H — 1,91%, Ag — 60,14%.

В $C_6H_6O_4Ag_2$ содержится: C — 20,11%, H — 1,68%, Ag — 60,33%.

Ангидрид легче плавящейся кислоты может быть также получен прямо из симметричной кислоты.

Последняя выдерживает весьма высокую температуру без разложения. После нагревания в масляной бане до 300° кислота

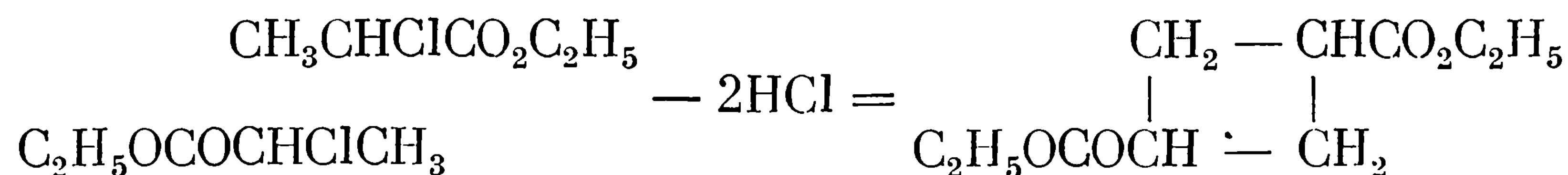
осталась без изменения, но при нагревании прямо на горелке начинается разложение, более или менее полное, смотря по степени нагревания. При быстром нагревании в Вюрцевской колбочке температура в парах скоро переходит за 265° (с очень коротким термометром Аншютца), и тогда вместе с ангидридом перегоняется и неизмененная кислота, в чем легко можно убедиться, быстро отжимая кристаллическую часть последнего дистиллята между бумагой. Она плавится при 167—170°. В это время остаток в колбе состоит главным образом из неизменившейся кислоты с примесью ангидрида изомерной кислоты и других продуктов разложения. Абсолютный эфир извлекает из этой смеси сначала ангидрид и другие примеси, а потом почти чистую кислоту (плавилась 166—167°), которая после перекристаллизовки из воды плавилась при 170°. Присутствие ангидрида изомерной кислоты было доказано получением ее баритовой соли. Если нагревание вести очень осторожно до слабого кипения, то сначала перегоняется только вода, содержащая незначительную примесь какой-то летучей кислоты. Затем температура повышается до 145—150° и с водой перегоняется ангидрид, а затем в приемнике появляются капли масла — ангидрида. При осторожном нагревании можно достигнуть того, что все перегонится не выше 256°. Отделяя водный слой и повторяя несколько раз перегонку маслообразного продукта, можно получить ангидрид со всеми его свойствами, причем водные дистилляты могут служить для получения ортокислоты. Для этого слабый водный раствор ее кипятится продолжительное время для удаления летучих продуктов и затем выпаривается до густоты сиропа.

Переход тетрилендикарбоновой кислоты, посредством превращения ее ангидрида в новую изомерную форму, в высшей степени напоминает свойства итаконовой кислоты, имеющей тоже самостоятельный ангидрид, переходящий легко при перегонке в ангидрид цитраконовой кислоты. В недавнее время свойство это замечено Бишофом* для симметричных диэтилоянтарных кислот и

* C. A. Bischoff, Ber., 1888, *21*, 2102.

Зелинским* для таких же диметилоянтарных кислот, с тою разницей, что последние кислоты прямо переходят в ангидрид легкоплавкой формы. Параллелизм в свойствах описанных мною кислот и замещенных янтарных проявляется в особенности по отношению к диэтилоянтарной кислоте. Более трудно растворимые видоизменения обеих кислот имеют и более высокую температуру плавления. Диэтилоянтарные кислоты плавятся одна при 192°, другая при 129°. Наши кислоты плавятся при 170—171° и 138—140°. Первая диэтилоянтарная кислота при нагревании до 218° переходит в ангидрид второй кислоты. Ангидрид нашей первой кислоты при перегонке дает ангидрид второй кислоты. Сходство для низкоплавящихся кислот распространяется даже на некоторые их соли. Кальциевые соли в обоих случаях из растворимых превращаются при нагревании в нерастворимый порошок. С хлористым барием получаются не растворимые в избытке реактива осадки. Обе дают флуоресцеиновую реакцию при нагревании с резорсином. Существенное отличие состоит в том, что легко растворимые двузамещенные янтарные кислоты переходят обратно в трудно растворимые при нагревании до 200° с соляной кислотой, между тем как наша вторая кислота не переходит в первую даже при 250°. Впрочем, мы нагревали лишь с очень слабыми кислотами.

Однако в нашем случае нет надобности для объяснения изомерии прибегать к гипотезе геометрической изомерии. Мы объяснили реакцию образования тетрилендикарбоновой кислоты с точкой плавления 170—171° следующей схемой:



$$\begin{matrix} CH_3CHClCO_2C_2H_5 \\ C_2H_5OCOCHClCH_3 \end{matrix} - 2HCl = \begin{matrix} CH_2 - CHCO_2C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ C_2H_5OCOCH - CH_2 \end{matrix}$$

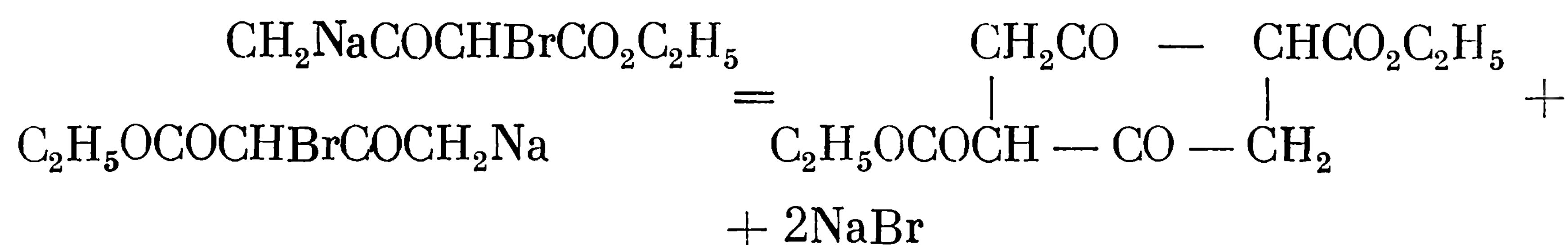
Следовательно, по другой номенклатуре это будет тетраметиленпарадикарбоновый эфир. Но это лишь схема реакции. Первоначально от действия сухого алкоголята на хлоропропионовый эфир, вероятно, образуется натриевое производное $CH_2NaCHClCO_2C_2H_5$.

* Н. Д. Зелинский, Ber., 1888, *21*, 3166.

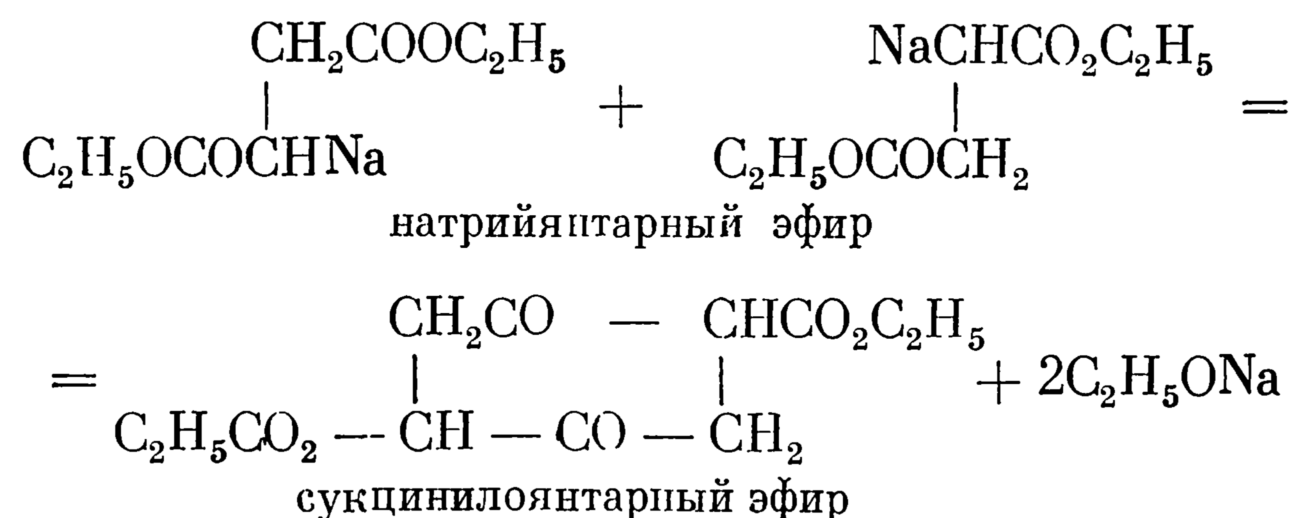
Две таких частицы и реагируют взаимно в указанном в схеме направлении, выделяя 2NaCl.

В пользу такого объяснения говорит не один лишь состав кислоты и ее предельные свойства, но и способность α-хлоропропионового эфира реагировать в эфирном растворе с металлическим натрием, образуя желтобурый хлопчатый осадок, как показал мне прямой опыт. Из этого осадка подкисленная вода выделяет обратно хлоропропионовый эфир.

Совершенно аналогичен нашему случай образования сукциниолоянтарного эфира из бромоацетоуксусного эфира с металлическим натрием, как это показал потом Дуисберг. И здесь реакция становится совершенно понятной, если принять, что водород метила под влиянием соседнего карбонила способен замещаться натрием:



По способу Германа этот эфир образуется из янтарного эфира подобным же образом;



Подобным же образом объясняются, нам кажется, и синтезы с помощью сухого алкоголята в интересных работах Клайзена*, например: получение бензоилацетона из бензойного эфира и

* L. Claisen, Ber., 1887, *20*, 649.

ацетона: $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_2NaCOCH_3 = C_6H_5COCH_2COCH_3 +$ $+ C_2H_5ONa$. Так же могут быть объяснены и синтезы Вислиценуса с помощью натрия из эфиров щавелевой и других кислот*.

Что в нашей паракислоте карбоксилы стоят не при соседних углеродах, доказывается неспособностью ее переходить в соответствующий ангидрид прямой потерей воды при нагревании. Нормальная пировинная кислота, как было указано мною раньше, при тех же условиях очень трудно дает ангидрид. Изомеризация параангидрида состоит в превращении его в ортоангидрид, и формула кислоты с температурой плавления 138—139° будет

$$\begin{array}{l} CH_2 - CHCO_2H \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CHCO_2H \end{array}.$$

Эта кислота[4], как мы видели, подобно янтарной и другим двуосновным кислотам аналогичного строения, легко переходит в соответствующий ангидрид, перегоняющийся без разложения. Ту же формулу Перкин мл.** придает кислоте, полученной им из кислоты тетраметилентетракарбоновой,

$$\begin{array}{l} CH_2 - C(CO_2H)_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - C(CO_2H)_2 \end{array} - 2CO_2.$$

Кислота Перкина, действительно, во многом сходна с нашей. Она легко переходит в ангидрид, перегоняющийся в виде масла, скоро застывающего в кристаллы; температура кипения его неизвестна, но точка плавления 76—78° гораздо выше т⟨емпературы⟩ к⟨ипения⟩ нашего ангидрида. Кислота Перкина очень легко растворима в воде и плавится 130°. Мы иногда наблюдали для нашей кислоты плавление около 130°, когда она не была чиста. Баритовая соль у Перкина образовалась не сейчас при смешении растворов, а при кипячении и выделялась в трудно растворимых шестисторонних листочках. Ангидрид Перкина после нагревания с резорсином при 250° давал с аммиаком флуоресцеиновое окрашивание. Ту же реакцию можно получить не только с ангидридом нашей ортокислоты, но и со свободной кислотой, если нагреть ее несколько выше температуры

---

* J. Wislicenus, Ann., 1888, *246*, 308.

** W. H. Perkin (jr), Ber., 1886, *19*, 2042; J. Ch. Soc., 1891, *59*, 818.

плавления, прибавить резорсина, снова нагреть и затем прилить аммиаку. Паракислота дает такую же реакцию после нагревания с резорсином и серной кислотой при 190°. Очевидно, паракислота в этом случае, под влиянием серной, легко переходит в ангидрид ортокислоты.

Оставляя будущему разъяснение вопроса о тождестве нашей кислоты с кислотой Перкина, скажем в заключение, что если они окажутся тождественными, то все три возможные дикарбоновые кислоты тетраметилена теперь, следовательно, известны.

Третья $\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - C[CO_2H]_2 \end{array}$ получена Перкиным из малонового эфира и бромистого этилена.

Москва, 12 февраля.



ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗ РЯДА НАФТЕНОВ, ИЛИ ПОЛИМЕТИЛЕНОВ*

Журнал Русского физико-химического общества, 1890, *22*, 275—279

После публикации работ моей и Вл. Оглоблина над исследованием кавказской нефти под этим заглавием от времени до времени из нашей лаборатории печатались краткие заметки, относящиеся к тому же вопросу. Исследования и до сих пор продолжаются, но они ныне приняли отчасти другое направление. На первом плане стоит уже не исследование состава нефти. Высокий научный интерес, связанный с изучением нафтенов, заставляет ближе ознакомиться с своеобразностями характера этого вновь формирующегося класса и установить его связь и отношения к другим группам и отдельным веществам, уже известным. Соответственно этому направлению работ изменяется и прежнее общее их заглавие.

Таким образом круг, охватываемый исследованиями, значительно расширяется. Они будут касаться не только собственно нафтенов и полученных из них производных, но также и веществ, находящихся с ними, по моему мнению, в большей или меньшей генетической связи. В непродолжительном времени мы надеемся достаточно закончить исследование некоторых углеводородов, полученных из нефти, и их производных, чтобы сообщить подробно относящиеся к ним результаты. Исследование М. Коновалова производных нононафтена[2] является, таким образом, первым из этого ряда работ[3].

---

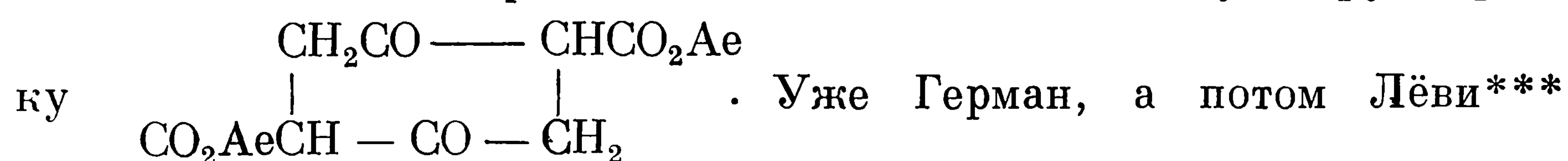
* Сообщено на заседании секции химии 29 декабря 1889 г.[1]

На взаимные отношения нафтенов, гомологов гексагидробензола и гексаметилена, уже были делаемы указания некоторыми химиками. В самом деле, исходя из теории строения и принимая существование замкнутой цепи из шести углеродов, тождество гексанафтена, гексагидробензола и гексаметилена является несомненным, так как возможна только одна структурная формула для предельного углеводорода C_6H_{12}, а именно,

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad\; | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}.$$

Однако на первом плане должны стоять факты, а высказанные соображения имели только теоретическую опору. Некоторые фактические данные, напротив, заставляли допускать возможность существования здесь изомерий. Так, меллитовая кислота рассматривается как гексакарбоновая кислота бензола, и, следовательно, для нее возможен только один гексагидропродукт $C_6H_6(CO_2H)_6$; а между тем, известны две гидромеллитовых кислоты этой формулы [4]. В настоящее время есть, однако, возможность уже с достаточным основанием установить тождество группировки в гексаметилене, гексагидробензоле и гексанафтене. Все эти три соединения неизвестны или почти неизвестны. Гексагидробензол Вредена едва ли можно принимать за чистый продукт, гексанафтен, описанный мною и Шпади, при дальнейших моих исследованиях оказался также смесью, а гексаметилен еще никем не был получен. Но есть возможность установить тождество их производных. Для октонафтена, изооктонафтена и нононафтена можно считать доказанным, что они представляют соответствующие гексагидрогомологи бензола. По всем имеющимся в настоящий момент данным, отчасти публикованным, октонафтен есть гексагидрометаксилол, изооктонафтен — парапроизводное, а нононафтен, как показывают исследования М. Коновалова, есть, вероятно, гексагидропсевдокумол. Таким образом, нафтены с ядром C_6 можно считать тождественными с предельными гидроароматическими углеводородами. Это не исключает, конечно, возможности существования углеводородов, изомерных с другими ядрами, но об этом будет сказано

дальше. Теперь под нафтенами или *нафтенами по преимуществу* мы будем разуметь пока C_6H_{12} и его гомологи, образующиеся замещением водорода радикалами C_nH_{2n+1}[5]. Что касается гексагидробензола и гексаметилена, то тождество их производных видно из исследования производных сукцинилоянтарного эфира. Способы синтетического образования его из бромацетоуксусного эфира*, с одной стороны, а с другой — из янтарного эфира** и все его реакции заставляют принять в нем гексаметиленовую группировку



$$\begin{array}{ccc} CH_2CO & \text{——} & CHCO_2Ae \\ | & & | \\ CO_2AeCH - CO & \text{—} & CH_2 \end{array}$$

. Уже Герман, а потом Лёви*** указали на образование при различных превращениях сукцинилоянтарной кислоты трибромхинона, броманила и антраниловой кислоты, а Байер**** перевел ее в терефталевую кислоту. Пользуясь в высшей степени интересными исследованиями Байера, мы отнюдь не желаем этим сказать, что принимаем все его объяснения для превращения сукцинилоянтарного эфира; некоторые из них мы объясняем себе иначе, чем Байер. В настоящем случае мы только берем факт, который вместе с указанными Германом и Лёви доказывает родственные отношения этой кислоты к бензолу. Если бы в сукцинилоянтарной кислоте удалось заместить кетонный кислород водородом, то образующаяся при этом кислота $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ оказалась бы, несомненно, тождественной с гексагидротерефталевой кислотой. Хотя эта реакция еще не достигнута, но Леви и Курход***** действием на эфир PCl_5 получили двуохлоренную дигидротерефталевую кислоту $C_6H_6Cl_2(CO_2H)_2$, которая с амальгамой натрия дает дигидротерефталевую кислоту, тождественную с той, которая получается прямой гидрогенизацией терефталевой кислоты.

---

* C. Duisberg, Ann., 1882, *213*, 149.
** F. Hermann, Ann., 1882, *211*, 306.
*** K. Loewy, Ber., 1886, *19*, 2385.
**** A. Bayer, Ber., 1886, *19*, 428.
***** S. Levy, A. Curchod, Ber., 1889, *22*, 2106.

Едва ли можно после этого сомневаться, что гексанафтен, гексагидробензол и гексаметилен одно и то же.

Но, кроме гексаметиленового ядра, могут существовать еще другие, содержащие меньше или больше шести атомов углерода. Триметилен и пентаметилен уже известны в свободном состоянии, а в виде карбоновых производных известны также гексаметилен и тетраметилен. О последних я буду иметь случай говорить подробнее. Казалось бы, рассуждая последовательно, должно было ожидать существования гептаметилена и т. д. Но почему-то возможность таких соединений некоторыми химиками не допускалась. Нам удалось получить гептаметилен, исходя из суберона, как об этом было сообщено нами на бывшем съезде естествоиспытателей и врачей*. Все эти углеводороды, вследствие аналогичности их строения, должны иметь и аналогичные свойства. Содержатся ли они вместе с гексаметиленами в нефти — это покажет будущее, но мы, во всяком случае, имеем право называть их одинаково *вообще нафтенами*, если условимся понимать под последними вообще полиметиленовую группировку.

Пользуясь давно известными отношениями терпенов к ароматическим углеводородам и в то же время возможностью перехода от терпенов и их производных к нафтенам**, мы рассматриваем терпены как третий изологичный ряд C_nH_{2n-4}, отвечающий нафтенам, второй же ряд образует нафтилены C_nH_{2n-2}. Понятно, что все производные так называемых четырехатомных терпенов являются с этой точки зрения производными нафтенов, например терпин будет не что иное, как гликол одного из деканафтенов, $C_{10}H_{18}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, и производные двуатомных терпенов будут относиться к деканафтилену.

Мы надеемся впоследствии подробнее развить эти мысли в другом месте, настоящая же краткая заметка является только как

* См. также F. S. Kipping, W. H. Perkin jr., Centr., 1890, *1*, 100.

** См. также П. П. Орлов, Гидрогенизация скипидара, ЖРХО, 1883, *15*, 45, и сообщения на съезде А. М. Беркенгейма и А. Н. Щукарева[6].

предисловие к отдельным исследованиям, которые будут, насколько это позволят обстоятельства, впоследствии публиковаться из нашей лаборатории. Иначе некоторые из них могли бы показаться не имеющими ничего общего друг с другом. Здесь мы обратим внимание еще на соотношение между составом нафтеновых углеводородов и их температурами кипения:

C_5H_{12} — 37°	C_6H_{14} — 69°	C_7H_{16} — 100°
нормальные пентан	гексан	гептан
C_5H_{10} — 35°	C_6H_{12} — 69°	C_7H_{14} — 98 — 100°
пентаметилен	гексаметилен	гептаметилен

$C_5H_9CH_3$ — 70 — 71°	$C_6H_{11}CH_3$ — 97°
метилпентаметилен	гексагидротолуол
$C_6H_{10}2CH_3$ — 123 — 124°	$C_6H_{10}\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$ — 150 — 152°
изооктонафтен (пара)	метилэтилгексаметилен (орто)
$C_5H_8\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$ — 124°	$C_7H_{12}2CH_3$ — 150 — 152°
метилэтилпентаметилен (орто)	диметилгептаметилен (орто)

Из этого сопоставления видно: 1) что температуры кипения полиметиленовых ядер совпадают с соответствующими им углеводородами парафинового ряда; 2) усложнение полиметиленового ядра на CH_2 повышает температуру кипения приблизительно на 30—34° и, следовательно, тетраметилен должен кипеть около +1, т. е. близко к нормальному бутану[7], а триметилен около —32° [8]; 3) первые изомерные гомологи имеют близкие точки кипения, как, например, гексаметилен с метилпентаметиленом и гептаметилен с метилгексаметиленом. Температуры кипения дву- и более замещенных высших гомологов изомеров будут, вероятно, обусловливаться также и относительным положением замещающих радикалов, а также и составом радикалов, подобно тому, как это

известно для ароматических углеводородов. Здесь приведенные примеры показывают случаи совпадения температур кипения изомерных углеводородов, происходящих из различных ядер, насколько о том можно судить по синтезам Перкина младшего. Исследования углеводородов кавказской нефти показали, что для многих из них точки кипения также совпадают с точкой кипения C_nH_{2n+2}. Данных для удельных весов углеводородов различных рядов почти не имеется. Но если сравнить удельный вес гексагидротолуола $0{,}772\frac{0^\circ}{0^\circ}$ и гептаметилена $0{,}7791\frac{0^\circ}{0^\circ}$, то они оказываются близкими*.

Применяя эти данные к нафтенам кавказской нефти, нельзя не остановиться на мысли: не представляют ли они смесь различных полиметиленовых рядов?

Москва, 5 февраля



---

* Удельный вес гептаметилена, несомненно, выше действительного, потому что было невозможно при малом количестве вещества отделить его от вышекипящих продуктов.

НАФТЕНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В ОБЩЕЙ СИСТЕМЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Отдельное издание, Москва, 1892

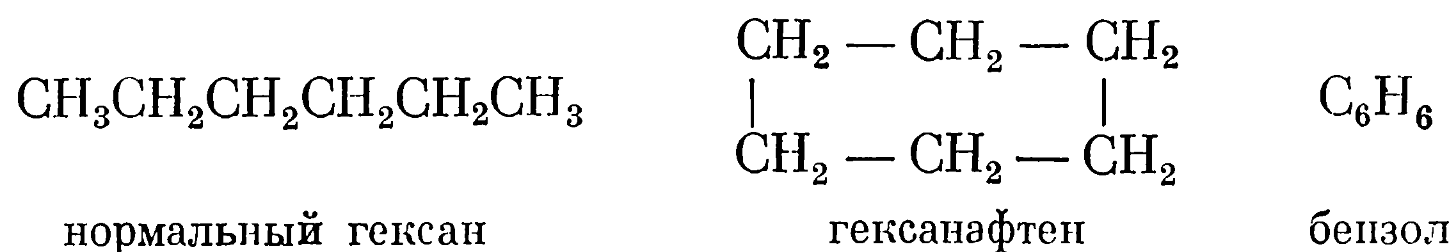
Огромное большинство органических соединений распадается ныне на два главные класса: на производные парафинов, или, как их продолжают еще называть, класс жирных соединений, и на производные бензола, или класс ароматических соединений. Между этими двумя обширными территориями, столь резко разнящимися по своему химическому характеру, хотя и существуют некоторые переходные реакции, посредством которых удается от соединений

---

* Около трех лет тому назад в заседании Физико-химической комиссии Общества любителей естествознания мною сделан был под этим заглавием обзор органических веществ, которые, на основании существующих данных, можно было, по моему мнению, рассматривать как принадлежащие к одному общему классу. Извлечение из этого обзора было напечатано в протоколах комиссии [ЖРХО, 1889, *21*, (2), 130][1]. Общая мысль, положенная в основание обзора, давно уже являлась руководящею некоторыми работами, предпринимавшимися в химической лаборатории Московского университета, а последние 4—5 лет они были посвящены почти исключительно этой области. Эти идеи, постепенно развиваясь и видоизменяясь, были, так сказать, ходячими идеями нашей лаборатории. Совершенно естественным образом они отчасти выразились в солидном труде М. Коновалова «Нафтены, гексагидробензолы и их производные»[2], работавшего в том же направлении. В сочинении этом дано подробное описание некоторых относящихся сюда соединений. Впрочем, Коновалов исключает из производных нафтенов терпены.

Настоящая статья, представляющая лишь более подробное развитие моего прежнего сообщения, есть перепечатка из ЖРФХО. Я воспользовался этим, чтобы сделать в ней некоторые дополнения и незначительные редакционные поправки.

жирного класса перейти к ароматическим, но они настолько сложны, что не дают в большинстве случаев прямых, несомненных указаний на строение образующегося при этом ароматического вещества. Еще менее поучительны немногие известные переходы от тел ароматических к жирным. Оба класса представляются, таким образом, резко отделенными и обособленными. По всему, что мы в настоящее время знаем о нафтенах, эти углеводороды должны занять промежуточное положение между параффинами и настоящими бензолами, т. е. бензолом и его гомологами, что наглядно выражает формула простейшего члена этого ряда, гексанафтена.



Я отвлекаюсь от всякого представления о пространственном расположении, и приведенные формулы указывают лишь связь элементарных атомов частицы. Можно, конечно, оставить в стороне и структурные гипотезы и говорить лишь о свойствах тел, пользуясь эмпирическими формулами, но структурные формулы имеют такое широкое право гражданства между химиками и настолько наглядно выражают свойства веществ, что пользование ими представляет несомненную выгоду удобства. Формула бензола взята эмпирическая, потому что от гексанафтена можно перейти к любой из предложенных структурных формул бензола[3].

Вещества, которые могут быть произведены из углеводородов нафтенов, составляют, таким образом, отдельный класс органических соединений, который может быть назван *классом нафтеновых соединений или, короче, классом нафтенов.*

До последних лет наши сведения об этих соединениях были весьма скудны и отрывочны, но эта скудность отчасти была лишь кажущаяся. Уже давно, как это будет указано ниже, между органическими соединениями было известно много таких, которые, по их химическому характеру, являлись настолько резко отли-

чавшимися как от производных парафинов, так и от ароматических веществ, что их принуждены были описывать в виде отдельных групп, вне общей классификации, как, например, терпены и камфоры, или примыкать, иной раз совершенно неправильно, к таким соединениям, с которыми они имели очень мало общего. Инозит и дамбозу[4], например, описывали при сахаристых веществах; ментол ставили рядом с камфорой, лишь придерживаясь старинной классификации, рассматривавшей вместе под именем камфор все летучие вещества растительного происхождения с сильным запахом и содержащие в своем составе кислород, хотя о химическом родстве ментола с камфорой и терпенами до прошлого года ничего не было известно.

Предлагаемая статья представляет попытку связать вместе то, что было разрознено, и дать ему настоящее место между остальными органическими соединениями. При веществах, которые были исследованы главным образом в нашей лаборатории с результатами, еще не вполне публикованными или публикованными в разное время, будут приведены также некоторые общие характеристики.

История нафтеновых соединений коротка. Первыми, более обстоятельными исследованиями мы обязаны Вредену. В 1872 г. нагреванием около 200° лактона оксикамфарной кислоты с водой или иодистым водородом он получил углеводород C_8H_{14}*. Позднее, в 1877 г., он редуцировал иодистоводородной кислотой бензол, фенол, толуол и изоксилол и получил гексагидрогенизированные углеводороды C_6H_{12}, C_7H_{14} и C_8H_{16}. Последний углеводород, а также C_8H_{14} он получил еще из камфарной кислоты**. Таким же путем он перевел нафталин, по его мнению, в гексагидроцимол $C_{10}H_{20}$. Если прибавить сюда полученный несколько ранее*** Байером с помощью иодистого фосфония гексагидромезитилен C_9H_{18} и тетрагидротерпен $C_{10}H_{20}$, то это будет полный список углеводородов

* Ф. Вреден, Ann., 1872, *163*, 336.

** Ф. Вреден, Ann., 1877, *187*, 153 и 168.

*** A. Baeyer, Ann., 1870, *155*, 266.

C_nH_{2n}, которым ограничивались в то время наши сведения о так называемых гексагидробензолах. Метод их получения, как легко видеть, представляет лишь некоторое видоизменение метода Бертело, гораздо ранее, в 1867 г., указавшего на иодистоводородную кислоту как на сильно редуцирующий реагент при высоких температурах. Им было получено большинство приведенных соединений, но, повидимому, не все выделены в достаточно чистом состоянии. Одновременно с Бертело Гребе и Борн* для фталевой кислоты, а Мос для терефталевой применили амальгаму натрия для получения дигидрокислот. Эти два способа и доныне остаются почти единственными для превращения бензоловых производных в их гидросоединения. Благодаря главным образом исследованиям Вредена, мы знаем, что эти углеводороды резко отличаются от изомерных с ними олефинов неспособностью к прямым соединениям. Повидимому, установилось даже мнение, что дальнейшая редукция их иодистоводородной кислотой в параффины C_nH_{2n+2} невозможна, хотя Бертело и Кижнер утверждают противное. Из превращений гексагидрогомологов бензола был известен только переход C_8H_{16} и C_9H_{18} с помощью нитрующей смеси серной и азотной кислот в нитропроизводные изоксилола и мезитилена. Что же касается до гексагидротолуола, тетрагидротерпена и углеводорода из нафталина, то оставалось совершенно не установленным их родство с ароматическими углеводородами, а для углеводорода из скипидара название указывает как бы на принадлежность его к совершенно иной группе веществ. Такой взгляд на обособленное положение гидротерпенов и родственных им по способу образования предельных углеводородов C_nH_{2n} существует и по настоящее время.

Затруднительность получения этих углеводородов указанным способом представляла большие практические неудобства для дальнейшего их исследования. Сверх того, опыты, произведенные в нашей лаборатории, показали, что самый метод имеет ограниченное применение. Оказалось, что цимол и трифенил-метан при нагревании

---

* C. Graebe, O. Born, Ann., 1867, *142*, 330.

НАФТЕНЫ И ИХЪ ПРОИЗВОДНЫЯ

ВЪ ОБЩЕЙ СИСТЕМѢ

ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІИ.

Вл. Марковниковъ,

ординарный профессоръ Импер. Московск. Университета.



МОСКВА.

1892.

Титульный лист отдельного издания статьи В. В. Марковникова «Нафтены и их производные в общей системе органических соединений»

с HJ распадаются: первый на толуол и, вероятно, пропан, а второй на толуол и бензол. Точно так же и пинен дает смесь изомерных $C_{10}H_{20}$ и продукты нижекипящие.

Наши работы вошли в ту же область с тех пор, как мы предприняли исследование русской нефти.

Бейльштейн и Курбатов высказали, что главная масса углеводородов кавказской нефти состоит из гексагидрогенизированных гомологов бензола. Но только теперь, благодаря нескольким несомненным реакциям, тождество углеводородов из низкокипящих частей нефти с гексагидропроизводными бензолов можно считать установленным для углеводородов C_7H_{14}, двух C_8H_{16}, C_9H_{18} и, вероятно, для C_6H_{12} посредством превращения их в субституты ароматических углеводородов. Сверх того, один из деканафтенов из нефти оказался тождественным по всем физическим свойствам с углеводородом $C_{10}H_{20}$, полученным, с одной стороны, из терпингидрата Щукаревым, а с другой — из ментола Беркенгеймом. Весьма вероятно, что в нефти будут найдены и другие гомологи этого рода. Мною и Оглоблиным предложено для них название *нафтены*, принятое всеми химиками, работавшими в этой области, как более общее и короткое и притом указывающее на обильный источник их происхождения. Но относительно низкокипящих частей нефти было бы, однако, преждевременно утверждать, что ее главные составные части суть гомологи гексанафтена, т. е. гексагидробензола. Бейльштейн и Курбатов высказали свое мнение, когда еще не были известны предельные углеводороды C_nH_{2n} с другими ядрами. Углеводороды эти близки по свойствам к гексанафтену и его гомологам. Сверх того, известно, что около 70% русской нефти составляют углеводороды, кипящие выше 300°. Каков их состав — пока еще недостаточно выяснено по трудности разделения столь высоко кипящих веществ, но анализы различных дистиллятов показывают, что здесь содержатся углеводороды менее богатые водородом, так что состав главной массы русской нефти остается еще невыясненным. Вероятно, тут содержатся углеводороды C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4}, происходящие уплотнением нафтилов C_nH_{2n-1},

аналогично образованию дифенила: $2C_nH_{2n} - 2H = C_nH_{2n-2}$, например, $C_{16}H_{30}$ диоктонафтил. Эти последние углеводороды могут таким же образом дать начало ряду углеводородов C_nH_{2n-4}.

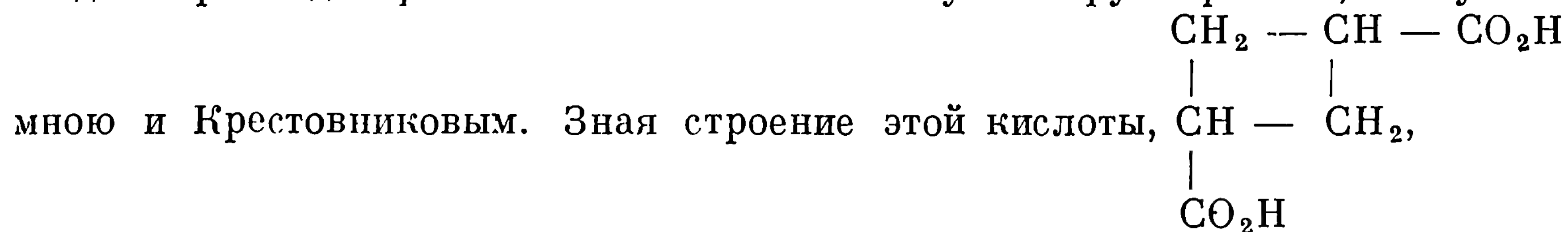
Переход от нафтенов к ароматическим углеводородам или их производным, указывающий их взаимную связь, установлен в настоящее время посредством следующих превращений. Раньше, как сказано, было известно, что нитрующая смесь серноазотной кислоты дает с некоторыми нафтенами нитросубституты соответствующих ароматических углеводородов. Но бóльшая часть углеводорода при этом сгорает и количество получающегося нитропродукта столь незначительно, что в том случае, когда углеводород выделен из смеси с другими изомерами, как, например, из нефти, трудно сказать, образовался ли нитропродукт на счет главной массы углеводорода или содержавшейся в нем примеси изомера. Так, при нитровании нононафтена C_9H_{18} получается незначительное количество нитропродукта, по точке плавления сходного с тринитромезитиленом, между тем как углеводород, по всей вероятности, тождествен с гексагидропсевдокумолом*. Гораздо лучше протекает

* Весьма малые количества получающихся нитропродуктов, отвечавшие в наших опытах 0,5% ароматического углеводорода и дававшие возможность определить лишь их точку плавления, а также совершенно ошибочные указания Байера относительно гексагидромезитилена заставили сначала меня и Оглоблина высказаться против принадлежности нафтенов к гексагидробензолам и приписать происхождение нитропродуктов примеси ароматических углеводородов. Бейльштейн в своем Handbuch der org. Chemie, приводя наше мнение о примесях, сопровождает его знаком вопроса и в скобках приводит температуру кипения ароматического углеводорода, очевидно с целью показать невозможность нахождения примеси вещества, кипящего на 20° выше. Я и теперь не решусь утверждать, что после самой тщательной фракционировки никогда не останется 0,5% примеси, кипящей на 20° выше, если она не может быть удалена каким-нибудь реагентом. Известно, что исследователи пропильного и изобутильного алкоголей не могли освободить их от примесей гомологов, пользуясь только фракционированной перегонкой в лабораторных размерах. Что же касается нашего прежнего мнения о принадлежности нефтяных углеводородов к классу, отличному от гидробензолов, то теперь, когда стали известны аналоги гексагидробензолов другого строения, оно никому не может уже казаться не

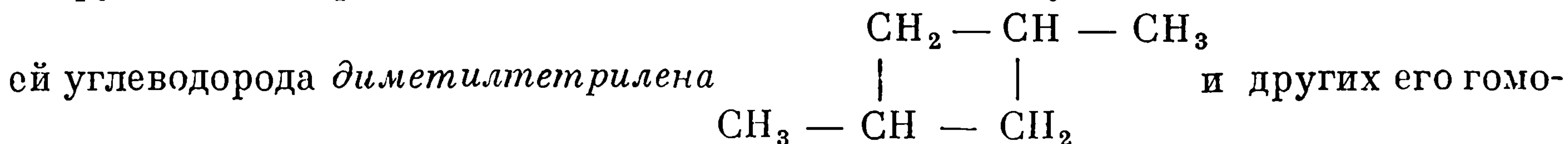
реакция при нагревании углеводородов в запаянных трубках с серой при 200°. Получается ароматический углеводород, который может быть извлечен в виде нитропродукта обработкой продукта реакции нитрующей смесью. Таким образом из октонафтена получено значительное количество тринитрометаксилола*. Дымящая серная кислота при продолжительном взбалтывании с ее избытком переводит нафтены в соответствующие сульфоароматические кислоты, но выходы незначительны. Наиболее удобной оказалась реакция обромления в присутствии бромистого алюминия, примененная первоначально М. Коноваловым к нононафтену C_9H_{18}, который дал трибромпсевдокумол. Подобным же образом гептанафтен C_7H_{14} дает пентабромтолуол (Спиндлер), а октонафтены — тетрабромпараксилол (Иванов). Но высшие гомологи не дают кристаллических бромопродуктов.

Эти реакции установляют только связь нафтенов с бензолами, но в настоящее время представляется несколько затруднительным пользоваться каждой из них в одинаковой мере для определения строения нафтенов, ибо выводы получаются иной раз различные. Так, на основании реакции с серой октонафтен является

имеющим никаких оснований. Мы основывали наше мнение на известной уже тогда тетрилендикарбоновой кислоте с замкнутой группировкой, полученной мною и Крестовниковым. Зная строение этой кислоты,



нетрудно было придти к заключению о возможности существования отвечающего ей углеводорода *диметилтетрилена*



и других его гомологов. Тогда уже был известен еще триметилен Freund'a, и мы никогда не разделяли взглядов, высказанных многими химиками, не допускавших существования замкнутой цепи иной, как с шестью атомами углерода. Но исследования углеводородов кавказской нефти тогда только что начинались, а потому мы сочли преждевременным высказываться определенно о их строении, ограничившись указанием на их своеобразность.

* В. В. Марковников, И. В. Шпади, Ber., 1887, *20*, 1850.

метасоединением, между тем как с бромом и бромистым алюминием он содержится как парапроизводное не только в том случае, когда углеводород выделен из нефти, но и при получении его гидрогенизацией из метаксилола. Ввиду того что бромистый алюминий, по исследованию Аншютца, при действии на гомологи бензола способен вызывать передвижение боковых цепей, сопровождающееся образованием низших и высших гомологов, можно думать, что с нафтенами он вызывает изомеризацию. При таком предположении реакция с серой является пока единственной, определяющей строение нафтенов.

По своему составу и строению гексанафтен, или гексаметилен, и его гомологи стоят ближе к парафинам, чем к бензолам, потому что распределение сродства углеродов и водородов почти то же, как и у парафинов. Это и выражается в действительности в их свойствах. Будучи углеводородами предельными, они представляют довольно стойкие вещества по отношению к различным реактивам, за исключением галоидов. При окислении хромовой кислотой они распадаются, но несомненно, что при этом получаются первоначально промежуточные, еще не уловленные продукты. При нагревании с слабой азотной кислотой, как показали последние исследования М. Коновалова, подобно парафинам, дают нитропроизводные; с крепкой азотной кислотой, при продолжительном ее действии, при нагревании, напротив, окисляются, повидимому, в простейшие жирные продукты, но азотистый ангидрид при 100° дал с октонафтеном продукт, который, вероятно, представляет нитропроизводное, отвечающее нитронононафтену Коновалова. Нитропродукты при редукции дают амины и кетоны. С хлористым хромилом реакция протекает так же сложно, как с парафинами. С марганцовым калием в нейтральном растворе, как показали наши исследования, нафтены окисляются легче, чем хромовой смесью, образуя первоначально нейтральные кислородные соединения, напоминающие ментон. Часть углеводорода при этом конденсируется в значительно выше кипящие углеводороды. Нафтены окисляются медленно даже на счет атмосферного кислорода, причем также

получаются нейтральные вещества алкогольного характера*. Концентрированные азотная и серная кислоты при охлаждении не действуют на нафтены, как и на парафины. Вообще же реакции направляются, повидимому, преимущественно на ядро, а не на боковые цепи, что особенно ясно выражается в реакции с серой и дымящейся серной кислотой и в переходе в обромленные бензолы под влиянием бромистого алюминия. Полученные из нафтенов замещением монохлориды содержат хлор тоже в ядре.

Существование замкнутой цепи выражается весьма резко в неспособности нафтенов к реакциям прямого присоединения. Непредельные производные, полученные из них потерей водорода, при своих реакциях прямых присоединений не переходят предела C_nH_{2n}. Таким же образом содержатся и различные непредельные кислородные и другие производные нафтенов. Но несомненно, что от нафтенов переход к жирным телам с тем же количеством углерода возможен будет легче, чем от веществ ароматических. Это может случиться при разрыве цепи, например, при окислении соответствующих кетонов, как показывает следующая схема: $R_2C_4H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$ даст, вероятно, $CO_2HC_4H_6R_2CO_2H$,

* Окисление нафтенов в чистом состоянии совершается на воздухе очень медленно, но присутствие посторонних веществ, даже в них не растворимых и на них химически не действующих, способствует несравненно более быстрому поглощению нафтенами кислорода. В особенности сильно действуют в этом направлении тела порошковатые. Это свойство имеет важное практическое значение. На нем основывается скорая порча нефти, выброшенной фонтанами и скопившейся в виде озер в углублениях почвы. Известно, что такая нефть скоро становится негодной для выгонки из нее керосина, что неправильно приписывается только испарению более летучих частей; она негодна также и на выгонку смазочных масел, хотя углеводороды, их составляющие, кипят выше 350°. На этом основании более рационально сбережение нефти в амбарах, а не в открытых земляных бассейнах, т. е. искусственных неглубоких озерах, как это иногда практикуется в Балаханах.

т. е. двузамещенную адипиновую кислоту[5], аналогично переходу суберона в пимелиновую кислоту.

Присутствие бензольной группировки, или, иначе, замкнутой цепи, выражается особенно резко в удельных весах, которые гораздо выше, чем у парафинов и олефинов. О соотношении температур кипения между нафтенами и параффинами нельзя еще сказать ничего определенного. Два первые, простейшие, нафтена имеют очень близкие точки кипения с нормальными параффинами, и гомологическая разница для них одинакова: 28—29°. Но уже на ближайших гомологах резко отражается влияние относительного положения метильных групп, как показывает следующая таблица:

Нафтены

C_6H_{12} т. к. 69°, уд. в. $0{,}7539\frac{0^\circ}{0^\circ}$; $C_6H_{11}CH_3$ т. к. 97°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}772\frac{0^\circ}{0^\circ}$;

$C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3 1\\ CH_3 3\end{matrix}$ т. к. 119°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}7714\frac{0^\circ}{0^\circ}$; $C_6H_9\begin{matrix}CH_3 1\\ CH_3 2\\ CH_3 4\end{matrix}$ т. к. 135—138°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}781\frac{0^\circ}{0^\circ}$.

Нормальные параффины

C_6H_{14} т. к. 71°, уд. в. $0{,}6583\frac{21^\circ}{21^\circ}$; C_7H_{16} т. к. 98°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}7006\frac{0^\circ}{0^\circ}$;

C_8H_{18} т. к. 124°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}7188\frac{0^\circ}{4^\circ}$; C_9H_{20} т. к. 149°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}733\frac{0^\circ}{4^\circ}$.

Олефины

C_6H_{12} т. к. 67°, уд. в. $0{,}6997\frac{0^\circ}{0^\circ}$; C_7H_{14} т. к. 98—99°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}7026\frac{19{,}5^\circ}{19{,}5^\circ}$;

C_8H_{16} т. к. 122—123°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}7217\frac{0^\circ}{0^\circ}$; C_9H_{18} т. к. 144—146°, ⟨уд. в.⟩ $0{,}757\frac{20{,}5^\circ}{20{,}5^\circ}$.

Олефины взяты для сравнения нормальные, т. е. $RCH = CH_2$, где R нормальный. За неизвестностью соответствующего нормального гексилена приведены величины для симметричного метил-пропил-этилена. По той же причине для C_9H_{18} взяты данные для углеводорода, полученного из энантола.

Особенно резко отличаются нафтены от параффинов отсутствием способности кристаллизоваться, несмотря на значительную сложность частицы. Возможно, что при накоплении в частице значительного числа метилов получатся тела кристаллические, но в настоящее время неизвестно ни одного твердого нафтена, даже между кипящими выше 360°.

В настоящее время число известных здесь углеводородов уже довольно значительно. Они получены или гидрогенизацией ароматических углеводородов, или из нефти, частью же из различных продуктов сухой перегонки. Из различных сортов нефти наиболее пригодна для их получения кавказская нефть с Апшеронского полуострова, но в меньшем количестве они содержатся и во многих других сортах нефти. Уже одно столь обильное распространение в природе заслуживает внимания. Но мы увидим далее, что для этих углеводородов известны столь многочисленные производные, что они могут уже занять самостоятельное место в общей системе органических соединений, как особый класс, стоящий между классами жирных и ароматических веществ* . *Номенклатура* предельных нафтеновых углеводородов может быть создана наподобие

* Относительно чистоты нафтенов, получаемых различными способами, а следовательно, и верности найденных для них физических констант необходимо сделать следующее замечание. Неоднократно примененный в нашей лаборатории способ получения нафтенов гидрогенизацией ароматических углеводородов иодистоводородной кислотой приводит к заключению, что этот способ, обещающий, повидимому, наиболее чистый продукт, в действительности представляет мало гарантии, если не располагают несколькими десятками граммов вещества. Образующиеся при этой реакции, с одной стороны, продукты распадения, а с другой — продукты конденсации в значительной мере затрудняют получение чистого вещества. Мы думаем, что тщательно очищенные и фракционированные нефтяные углеводороды более гарантируют чистоту продукта [6].

номенклатуры ароматических углеводородов. Если простейший углеводород C_6H_{12}, гексанафтен или гексаметилен, назовем просто *нафтеном*, то все гомологи и их изомеры могут быть произведены из него замещением водородов алкилами. Но так как в *нафтене* при каждом углероде находится *два* водорода, то, кроме трех дисубститутов, свойственных бензолу, здесь возможен еще четвертый, который получится замещением двух водородов при одном углероде. Его можно обозначить: 1.1, оставляя за орто-, мета- и параизомерами обозначение 1.2; 1.3; 1.4. Таким образом, например для октонафтена, возможны *пять* изомеров: *орто,-мета,-парадиметилнафтены, 1.1 диметилнафтен* и *этилнафтен*. Для одного из деканафтенов, отвечающего ментолу, недавно Е. Вагнер предложил весьма удачно эмпирическое название *ментана*, вероятное же его строение — *параметилизопропилнафтен*.

Приводим таблицу <см. стр. 484—485> предельных нафтенов с ядром C_6H_{12}, которые достаточно точно исследованы.

Теперь обратимся к тем производным, которые или получены непосредственно из нафтенов, или же стоят с ними в несомненной родственной связи. Более подробное описание их мы имеем в виду дать в другом подготовляемом нами сочинении, здесь же приведем лишь общий обзор главных представителей. При этом мы не будем в большинстве случаев вдаваться в рассмотрение их строения. Наша задача теперь состоит лишь в том, чтобы указать вещества, которые, по родственной между собою связи, должны относиться к классу нафтенов, подробности же строения составляют частности, которые будут только иногда указываться для тел мало известных. Соединения, полученные в нашей лаборатории из нафтенов, только частью описаны в ЖРФХО, и в настоящей статье мы воспользовались также результатами многих других относящихся сюда исследований, которые мы надеемся публиковать вскоре вслед за сим.

Из углеводородов, начиная с C_6H_{12} и кончая $C_{11}H_{22}$, получены моно- и отчасти дихлоросубституты прямым их охлорением. При этом обыкновенно образуются два изомерных монохлорида $C_nH_{2n-1}Cl$, совершенно аналогично тому, что указано Шорлеммером и другими

Состав	Способ получения или происхождение	Вероятная формула строения	Температура кипения	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$
C_6H_{12}	гексагидробензол[7] (Кижнер) кавказская нефть	$CH_2—CH_2—CH_2$ | | $CH_2—CH_2—CH_2$	69°	0,7539
C_7H_{14}	гексагидротолуол (Лоссен) кавказская нефть	$CH_2—CH_2—CH_2$ | | $CH_2—CH_2—CH—CH_3$	97°	0,772
	из продуктов сухой перегонки канифоли (Ренар)	?	95—98°	$0,742\frac{20^\circ}{20^\circ}$
C_8H_{16}	гексагидрометаксилол (Вреден)	CH_3 CH_3 | | $CH — CH_2—CH$ | | $CH_2—CH_2—CH_2$	115—120°	0,777
	кавказская нефть	то же или	119°	0,7714
	то же	$CH_2—CH_2—CH—CH_3$ \\ \\ $CH_3—CH—CH_2—CH_2$	122—124°	0,7835
	из канифоли	?	120—123°	$0,7640\frac{19^\circ}{19^\circ}$
C_9H_{18}	гексагидромезитилен (Байер)	формулы определяются названиями	135—138°	—
	гексагидропсевдокумол (Коновалов)		135—138°	0,7812
	из нефти		135—136°	0,7808
	гексагидропропилбензол (Чичибабин)		140—142°	0,7811

Состав	Способ получения или происхождение	Вероятная формула строения	Температура кипения	$D \frac{0^\circ}{0^\circ}$
$C_{10}H_{20}$	додекагидронафталин (Вреден)	$C_6H_{11}C_4H_9$ или вероятнее $C_6H_{10}\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{smallmatrix}$ орто	153—158°	0,802
	из нефти	?	160—162°	0,7808 $\frac{17{,}4^\circ}{4^\circ}$
	то же	?	168—170°	0,8073—0,794 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$
	из ментола	$C_6H_{10}\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$ пара	168,5—170°	0,797 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$
	из терпингидрата		168,5—170°	0,797 $\frac{15^\circ}{15^\circ}$
	из камфоры (Стародубский)	то же	167—169°	0,8114
	тетрагидротерпен (Орлов)	—	162—167°	0,806 $\frac{0^\circ}{0^\circ}$
$C_{11}H_{22}$	из нефти	?	179—181°	0,8019 $\frac{16{,}2^\circ}{4^\circ}$
$C_{12}H_{24}$	то же	?	197°	0,8120 $\frac{18{,}4^\circ}{4^\circ}$
$C_{14}H_{28}$	—	?	240—241°	0,8215 $\frac{18{,}6^\circ}{4^\circ}$
$C_{15}H_{30}$	—	?	246—248°	0,8210 $\frac{18{,}8^\circ}{4^\circ}$

для парафинов. Некоторые монохлориды $C_nH_{2n-1}Cl$ превращены в соответствующие $C_nH_{2n-1}J$, а из последних обратно получены углеводороды, которые по точке кипения и удельному весу оказывались тождественными с первоначальным нафтеном, что доказывало, между прочим, достаточную чистоту углеводорода, который служил исходным материалом для исследования. *Все моногалоидные производные нафтенов в высшей степени напоминают соответствующие соединения парафинов.*

К полигалоидным производным нафтенов мы причисляем и

все дигалоидгидраты терпенов, например $C_{10}H_{18}Cl_2$, тетрабромиды $C_{10}H_{16}Br_4$ Ренара и Валлаха и недавно полученные Валлахом тетрахлориды. В большинстве терпенов всеми принимается замкнутое ядро из C_6, следовательно все их насыщенные соединения типа $C_nH_{2n-x}A_x$ мы не можем иначе рассматривать, как производные гексанафтена, или гексаметилена. См. ниже.

Исходя из моногалоидосубститутов нафтенов удалось получить некоторые соответствующие алкоголи $C_nH_{2n-1}OH$, которые мы назовем *нафтенолами*, и их уксусные эфиры. Из нафтенолов наиболее подробно исследован нононафтенол $C_6H_8{}^{(CH_3)_3}_{OH}$ (Коновалов) и октонафтенол $C_6H_9{}^{(CH_3)_2}_{OH}$ (Жуковский). Сюда принадлежит и давно известный ментол со всеми его производными, как-то: ментоном, ментиламином и др. Дигидрат гептена Ренара мы причисляем также к нафтенолам с формулой $C_7H_{13}OH + H_2O$, т. е. *гептанафтенол*, подробнее же — *метилнафтенол*, если подразумевать под нафтенолом простейший алкоголь $C_6H_{11}OH$. Что касается положения гидроксила в алкоголях, могущих происходить из нафтенов, то он может находиться или в боковой цепи, или будет замещать водород ядра. Название *нафтенолы* мы относим ко второй категории алкоголей, чтобы напомнить *некоторое* сходство их строения с фенолами. Но это сходство ограничивается лишь тем, что как в фенолах, так и в нафтенолах гидроксил стоит при углероде ядра, но по своим свойствам нафтенолы напоминают более алкоголи, а именно вторичные и третичные.

Чтобы выяснить строение нафтенолов, нужно обратиться к алкоголям класса парафинов. Еще при начале развития учения о взаимном влиянии атомов в органических соединениях мною было указано, что при охлорении параффинов замещению подвергаются преимущественно водороды наименее гидрогенизированных углеродов[8]. Исследования Шорлеммера и других показали действительно, что нормальные параффины этим путем могут быть переведены во вторичные алкоголи. Аналогия строения и свойств нафтенов

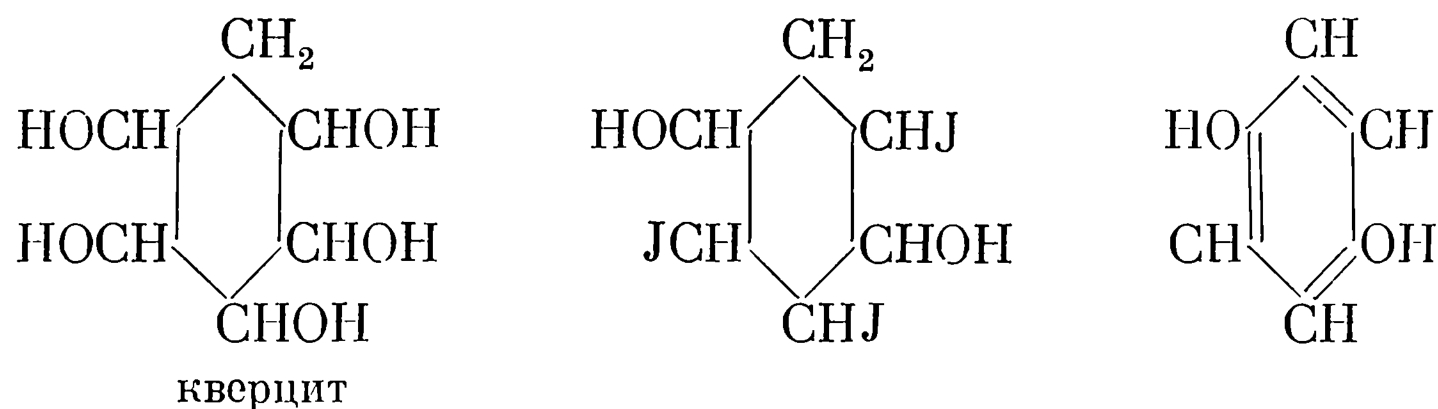
с параффинами заставляла ожидать, что при охлорении нафтенов хлор будет становиться в ядре, т. е. будут образоваться хлориды вторичные или третичные. Легкость, с которою моноохлоренные нафтены отщепляют хлористоводородную кислоту, действительно приближает их ко вторичным и третичным хлоридам, а полученные из них алкоголи при окислении не дают ни альдегидов, ни кислот. Природный ментол есть тоже спирт вторичный. Таким образом, все известные ныне нафтеновые алкоголи принадлежат к нафтенолам.

К многоатомным нафтенолам принадлежит терпин. Терпин давно уже рассматривается как гликол. Будет ли он представлять производное пинена или, как думает Валлах, продукта его изомеризации — дипентена, во всяком случае в нем содержатся метил и изопропил, так как изомеризация в этом случае может совершаться только на счет перемещения двойных или диагональных связей (если таковые существуют) и, в крайнем случае, на счет передвижения боковых цепей, нафтеновое же ядро остается без изменения; последнее принимается всеми исследованиями. Для терпина можно, следовательно, дать такую формулу: $C_6H_8\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\(OH)_2\end{matrix}$.

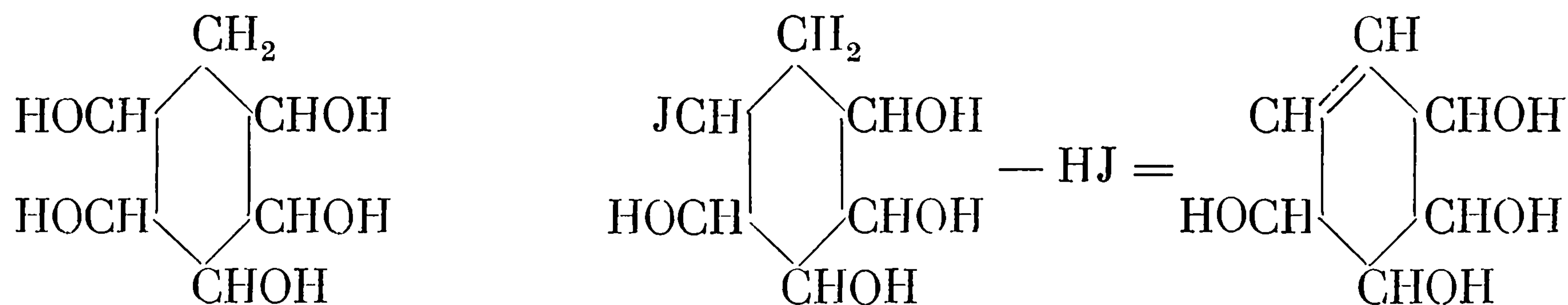
Существуют еще терпины, полученные из других эфирных масел; их тождество или различие еще недостаточно выяснено. Некоторые химики высказались, хотя без достаточных оснований, за тождество всех известных терпинов.

Представителем четырехатомных алкоголей является эритрит лимонена, недавно полученный Вагнером. К пятиатомным алкоголям принадлежит кверцит. В своем превосходном руководстве В. Рихтер говорит, что кверцит представляет, *повидимому*, пятиатомный спирт гексагидробензола. Так как мы знаем теперь, что нафтены могут переходить в производные бензола, то можно положительно сказать, что таковая натура кверцита не подлежит уже сомнению. При кипячении с HJ кверцит дает бензол, фенол, гексан (?), хинон и гидрохинон. Происхождение последнего можно представить себе так: сначала образуются иодгидрины кверцита,

которые, по мере их образования, теряют иодистоводородную кислоту до тех пор, пока не получится двугидроксильное производное бензола (гидрохинон), на которое уже не может действовать HJ, но освобождающийся при реакции иод окисляет часть гидрохинона в хинон. Эти превращения можно выразить в такой общей схеме:

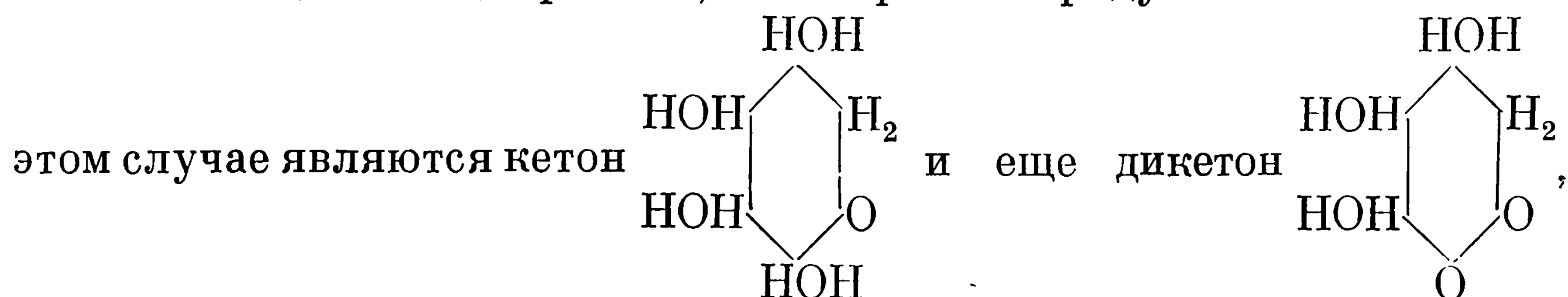


Образование бензола легко возможно при другом порядке замещения гидроксилов иодом, например:



Затем, по мере замещения двух соседних гидроксилов иодом, происходит отщепление его подобно тому, как трииодгидрин переходит в иодистый аллил. Что касается до гексана, то возможно, что это был гексанафтен.

Килиани и Шейблер окислением кверцита азотной кислотой получили слизевую и триоксиглутаровую кислоты, что, по их мнению, не согласуется с замкнутой формулой кверцита, предложенной Каноенниковым. Если, однако, принять, что первыми продуктами окисления в



то, по аналогии окисления суберона в пимелиновую кислоту, из первого кетона кверцита должна получиться слизевая кислота,

а из второго — кетокислота, которая тотчас же окислится далее в триоксиглутаровую кислоту и CO_2, подобно тому как слизевая кислота окисляется в виноградную кислоту.

Чрезвычайно интересное исследование Макенна показало, что и еще одно вещество, долгое время помещавшееся между глюкозами,— инозит есть не что иное, как шестиатомный спирт гексанафтена. Можно надеяться, что число многоатомных нафтеновых алкоголей и близких им веществ увеличится еще другими аналогичными веществами растительного происхождения, чему интересный пример мы видим в последней работе Макенна с пинитом, матезитом и другими веществами из органического царства, где производные нафтенов, повидимому, значительно распространены.

Легкий переход кверцита и хинной кислоты, которая тоже представляет оксипроизводное нафтенов, в ароматические соединения под влиянием HJ заставляет думать, что *эта реакция будет общей для всех полигидроксильных производных нафтенов.*

Из других предельных производных класса нафтенов группа одноосновных кислот $C_nH_{2n-2}O_2$, повидимому, наиболее богата представителями. Кислоты эти содержатся в небольшом количестве в нефти и представляют смесь многих кислот. Точка кипения высших гомологов лежит далеко за пределами ртутного термометра, и замечательно, что, подобно углеводородам, высшие гомологи, повидимому, лишены способности кристаллизоваться. Дистилляты, перегоняющиеся при 100 мм давления при 300—360°, не кристаллизуются даже при охлаждении[9]. В настоящее время выделены отчасти в свободном состоянии, отчасти в виде метильных эфиров кислоты $C_7H_{12}O_2$, $C_8H_{14}O_2$, C_9, C_{10} и C_{11}. Для большинства из них получены хлориды и амиды. Есть указания, что в природном продукте находятся изомеры; так, метильные эфиры, кипящие от 205 до 215°, имеют все один состав $C_9H_{15}O_2CH_3$. Эти кислоты, казалось, удобнее назвать *нафтеновыми*, чтобы этим указать как на происхождение их, так и на отношение их к углеводородам этого класса. Как видно из общих формул углеводородов и кислот



$$C_nH_{2n} \quad C_nH_{2n-2}O_2,$$

отношение здесь то же, что между парафинами и жирными кислотами



$$C_nH_{2n+2} \quad C_nH_{2n}O_2.$$

Это указывало на родственную связь этих кислот с нафтенами, что и подтвердилось восстановлением некоторых нафтеновых кислот HJ по методе Крафта в соответствующие нафтены. Ради однообразия я принял для них номенклатуру, аналогичную той, которая предложена Крафтом и принята всеми для кислот жирного ряда, т. е. называю кислоты по количеству углерода соответствующего нафтена, например гептанафтеновая $C_7H_{12}O_2$, эндеканафтеновая $C_{11}H_{20}O_2$. Эти кислоты в высшей степени напоминают по своим внешним свойствам кислоты жирного ряда, но кипят выше их, например нормальная гептильная кислота кипит на 10° ниже гексагидробензойной, а именно при 223°, гексагидробензойная же при 232—233°.

Кислота $C_7H_{12}O_2$ получена мною редукцией бензойной кислоты и Демьяновым* из дикарбоновой кислоты, полученной помощью бромистого пентаметилена и малонового эфира. Кислоты эти пока нельзя считать тождественными. Первая плавится 28—29° и кипит 232—233°, вторая кипит, по предварительному определению, около 219° и не кристаллизуется**. Причины этой разницы, вероятно, будут разъяснены в непродолжительном будущем, но относительно природных нафтеновых кислот следует заметить, что между ними могут находиться производные других полиметиленовых ядер; например, кислота $C_7H_{12}O_2$, выделенная из нефти Асканом***, кипящая

* По личному сообщению г. Демьянова [10].

** Точно так же следовало бы пока считать изомерной кислоту Аскана из бромотетрагидробензойной кислоты, ибо данные Асканом точки кипения метильного эфира и плавления амида значительно разнятся от найденных нами. Вероятно, однако, что это различие уничтожится при поверке Асканом своих наблюдений, подобно тому, как это было уже для температуры кипения его кислоты. Ber., 1892, *25*, 886 [11].

*** O. Aschan, Ber., 1890, *23*, 871.

215—217°, если только она чиста, может быть производным пентаметиленового ядра $C_5H_8{}^{CH_3}_{CO_2H}$ и пр.*

К одноосновным оксикислотам относится хинная кислота, давно известная и не находившая долгое время себе места в классификации. Эта тетраоксигептанафтеновая кислота $C_6H_7(OH)_4CO_2H$ при кипячении с HJ легко дает бензойную кислоту, а при перегонке из нее получаются, кроме бензойной кислоты, еще фенол, пирокатехин и гидрохинон.

К двуосновным и вообще многоосновным кислотам относятся гексагидрокислоты, полученные Байером из фталевой, терефталевой и меллитовой кислот, а также так называемая сукцинилоянтарная кислота и соответствующие ей производные, дикетогексаметилен, $C_6H_8O_2$ и др.

РЯД C_nH_{2n-2}

Нафтилены

Отщеплением галоидоводородной кислоты от моногалоидопроизводных нафтенов очень легко получаются *нафтилены* C_nH_{2n-2}, которые легко присоединяют Br_2. Серная кислота растворяет эти

---

* По поводу нафтеновых кислот необходимо упомянуть о результатах новейших исследований редукции ароматических кислот. Г. Серебряков редуцировал по нашему способу паратолуиловую, а г. Зернов ортотолуиловую кислоту. Подобно нашей гексагидробензойной кислоте, или гептанафтеновой, обе полученные ими гексагидротолуиловые, или октонафтеновые, кислоты суть тела кристаллические, между тем как кислота $C_8H_{14}O_2$, выделенная из нефти, подобно другим нефтяным кислотам, жидка. Температура кипения гидробензойной и гидротолуиловых кислот тоже значительно разнится от нефтяных кислот того же состава. Происходит ли это различие от примесей, которые действительно невозможно было еще отделить от нефтяных кислот фракционированной перегонкой, так как работать приходилось с количествами сравнительно незначительными, или же причина здесь более глубокая, структурная,— это покажут дальнейшие исследования, обещающие много интересного [12].

углеводороды, отчасти же гидрогенизирует обратно в нафтены[13]. Для них особенно характерна способность легко поглощать свободный кислород, образуя иногда вонючие смолистые продукты. При нагревании с HJ нафтилены легко переходят в нафтены, из которых они произошли.

К нафтиленам, конечно, принадлежат тетрагидробензолы, полученные гидрогенизацией. Сюда же следует отнести углеводород $C_{10}H_{18}$, полученный сначала Вейлем* из камфарной кислоты и камфоры, а потом Стародубским** из камфоры с HJ, а также тетрагидроизоксилол C_8H_{14} Вредена*** из камфановой и камфарной кислот и, вероятно, гептен и октен, C_7H_{12} и C_8H_{14}, выделенные Ренаром**** из продуктов сухой перегонки канифоли. Хотя работа Ренара отличается большой тщательностью, но едва ли он имел чистые нафтилены, пользуясь только фракционированной перегонкой. Приводимые им свойства его углеводородов в общем сходны с теми, которые наблюдались нами, но сверх того он указывает некоторые интересные реакции, которые нами еще не были исследованы. Крепкая серная кислота действует полимеризующим образом. Так, для гептена и октена он получил полимеры $C_{14}H_{24}$, т. к. 230—235°, и $C_{16}H_{28}$, т. к. 250—260°, и продукты дальнейшего их уплотнения. У нас неоднократно наблюдалось в присутствии хлористого кальция образование небольшого количества кристаллических полимеров. При медленном действии паров брома на гептен Ренар получил кристаллический $C_7H_6Br_6$ и его жидкий изомер. Оба выделяют HBr при 150°. Октен с бромом дает кристаллический и жидкий $C_8H_{11}Br_3$. Особенно интересно замеченное

---

* W. Weyl, Ber., 1868, *1*, 96. Вейль думал, что он получил при этом также C_9H_{18}. Вреден показал, что из камфарной кислоты получается C_8H_{16}. Стародубский не получил C_9H_{18} так же из камфоры.

** Н. Стародубский, Об отношении нафтенов к тетрагидротерпенам. Диссертация на магистра фармации. М., 1890.

*** Ф. Р. Вреден, Ann., 1877, *187*, 168.

**** A. Renard, Ann. chim. phys., 1884, [6], *1*, 223.

Ренаром прямое соединение его гептанафтилена с водой и образование кристаллического дигидрата $C_7H_{16}O_2$, который он считает тождественным с гидратом колофонина Тичборна и Андерсона. Тело такого состава относилось бы к классу парафинов, но весьма трудно допустить, чтобы оно могло образоваться при таких условиях из углеводорода C_7H_{12}, присоединяющего лишь два Br, если только гептен Ренара принадлежит действительно к нафтиленам, а не к ацетиленам. Мы отнесли этот гидрат к предельным соединениям нафтенов, принимая в нем одну частицу кристаллизационной воды, как в терпингидрате. При продолжительном соприкосновении октонафтилена с водой мной наблюдалось только образование небольшого количества октонафтенового алкоголя. Более подробное исследование в этом направлении нононафтилена Коноваловым показало, что гидратация идет легче в присутствии разведенной серной кислоты и хромовой кислоты, причем им был получен довольно чистый $C_9H_{17}OH$.

Из хлоридов или иодидов $C_nH_{2n-1}A$ нередко получается смесь двух изомерных нафтиленов. Одни из них соединяются с газообразной HCl в $C_nH_{2n-1}Cl$, например изооктонафтилен, кипящий при 122—124°, и ментен, другие же, напротив, даже при нагревании трудно присоединяют ее, равно как и бромистый водород. При окислении хромовой смесью, окончательными продуктами окисления получаются жирные кислоты, преимущественно уксусная, как продукты распадения частицы. Но рядом с этим в небольшом количестве получаются и многоосновные ароматические кислоты. Вейль получил из $C_{10}H_{18}$ увитиновую кислоту (?)[14], Вреден из C_8H_{14} — изофталевую и немного терефталевой и, может быть, метатолуиловую. Октонафтилен, т. к. 117—121° (главным образом 118—120°), по моим опытам, не дает изофталевой кислоты.

Действием нитрующей смеси кислот Вреден из своего углеводорода получил 10% тринитроизоксилола. Хотя в несравненно меньшем количестве, но тот же нитропродукт получен мною также из октонафтилена.

Вот список известных нафтиленов, полученных в достаточно чистом виде.

	Состав	Точка кипения	Удельный вес	Происхождение
Гептанафтилен	C_7H_{12}	102—104°	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$ 0,7844	нефтяной гептанафтен
Октонафтилен	C_8H_{14}	118—120°	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$ 0,814	нефтяной октонафтен
Тетрагидроизоксилол	C_8H_{14}	118—120°		камфановая кислота
Изооктонафтилен	C_8H_{14}	122—124°		нефтяной изооктонафтен
Нононафтилен	C_9H_{16}	131—133°		нефтяной нононафтен
»	C_9H_{16}	135—137°		(нефтяной нононафтен)
Деканафтилен	$C_{10}H_{18}$	от 155°		нефтяной деканафтен
»	$C_{10}H_{18}$	до 165°*		т. к. 160—162°
»	$C_{10}H_{18}$	159—162°	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$ 0,8116	деканафтен т. к. 168—170°
»	$C_{10}H_{18}$	167—169°	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$ 0,8265	камфора (Стародубский)
Ментен	$C_{10}H_{18}$	169—170°	$D\frac{0^\circ}{0^\circ}$ 0,8287	ментол (Беркенгейм)
Эндеканафтилен	$C_{11}H_{20}$	166—171°		нефтяной эндеканафтен
»	$C_{11}H_{20}$	176—180°		(нефтяной эндеканафтен)

Образование изомеров между настоящими нафтиленами, происходящими потерей водородов ядром, совершенно понятно из формул нафтенов, например, метадиметилнафтен

HCH₃ — H₂ — HCH₃ — H₂ — H₂ — H₂ (кольцо: HCH_3, H_2, HCH_3, H_2, H_2, H_2)

может дать три C_8H_{14}:

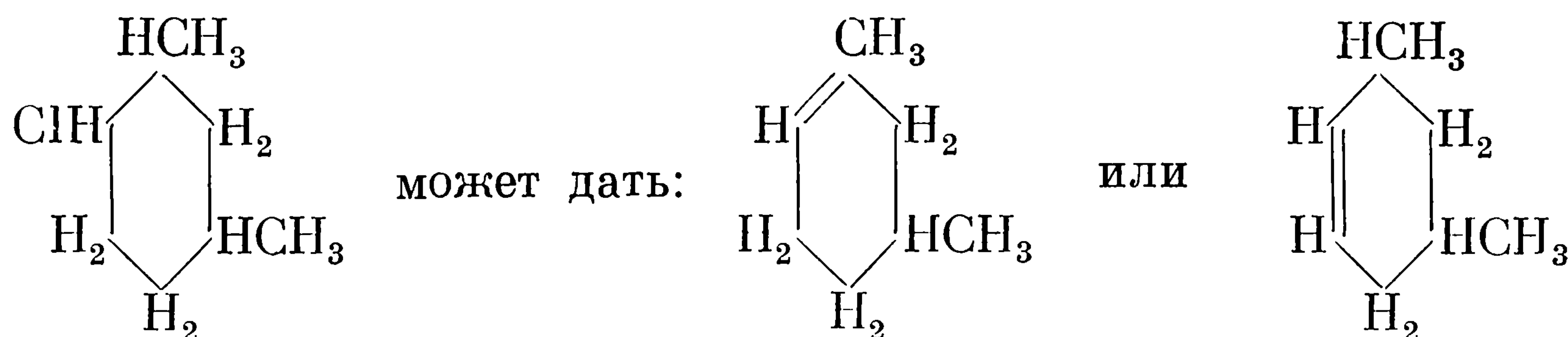
1) HCH_3, H, CH_3 (двойная связь между H и CH_3), H_2, H_2, H_2

2) HCH_3, H_2, CH_3, H (двойная связь между CH_3 и H), H_2, H_2

3) HCH_3, H_2, HCH_3, H, H (двойная связь между H и H), H_2

* Здесь, очевидно, находятся два изомера.

Из монохлорида нафтена могут в известных случаях образоваться два изомера, например:



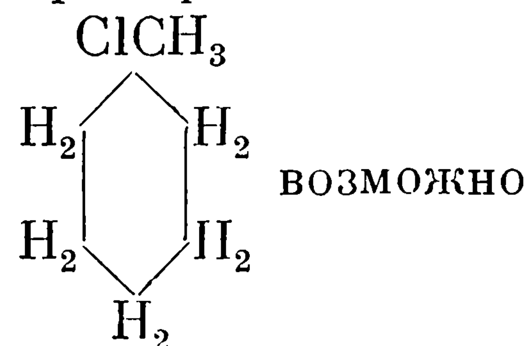
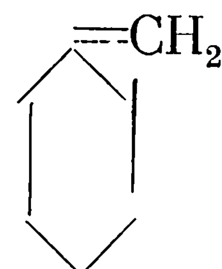
Замечено, однако, что монохлориды с постоянной температурой кипения дают преимущественно один нафтилен и примесь ниже или выше кипящего углеводорода бывает обыкновенно незначительна. Но постоянство точки кипения в пределах 2—3°, конечно, не может еще служить гарантией однородности, так как изомеры могут иметь весьма близкую точку кипения.

Нафтилены сильно отличаются от нафтенов запахом, напоминающим скипидарный. Температура кипения их или та же, что у соответствующих нафтенов, или немного ниже или выше, как это видно из сравнения с таблицей предельных нафтенов. Способность легко окисляться на воздухе напоминает свойство терпенов. Это свойство не замечено у их аналогов в параффиновом классе — у олефинов и встречается только у высших ацетиленов.

Все полученные нами и другими исследователями нафтилены имеют одну двойную связь, т. е. образуются нормальным путем, если условиться считать нормальными, как наиболее известные случаи, когда сродство освобождается всегда у двух соседних углеродов*.

* Заметим здесь кстати, что выражения: *двойная* и *тройная связь*, получившие права гражданства у всех химиков, выбраны очень неудачно. Они естественным образом вызывают представление о большей затрате энергии со стороны многократно связанных между собою элементов, чем в том случае, когда элементы связаны лишь простой связью, а это ведет далее к представлению о сравнительно более значительной прочности частицы в месте многократной связи и меньшей способности двукратно связанных углеродов вступать во взаимодействие со сродством других элементов. Это, повидимому, и подтверждается

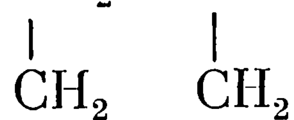
Легкость, с которою моноохлоренные нафтены выделяют при различных реакциях соляную кислоту, а также неспособность полученных из них алкоголей давать соответствующие кислоты заставляет считать монохлориды производными вторичными и третичными. Мы знаем также, что ментол — алкоголь вторичный. Отсюда является вероятие, что в нафтиленах двойная связь находится в ядре, как это выражено в приведенном примере для октонафтиленов. Такое строение подтверждается и свойствами нафтиленов, более близкими к свойствам терпенов, чем олефинов, а также распадением их частиц при окислении хромовой кислотой.

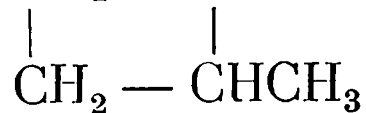
Но мыслимы нафтилены иного строения. При третичном положении хлора, например, в метилнафтене  возможно образование гептанафтилена такого строения: .

При первичном положении хлора (в боковой цепи) образование подобных углеводородов даже неизбежно.

Такого рода нафтилены, которых строение, аналогичное строению непредельных углеводородов класса парафинов, еще яснее выразится в формуле изомерного нононафтилена





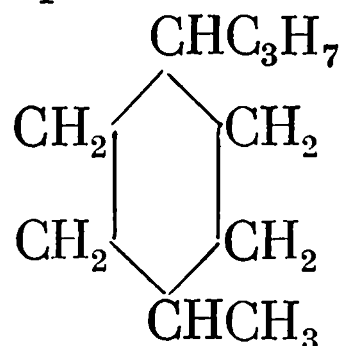


, может быть удобнее вперед назвать

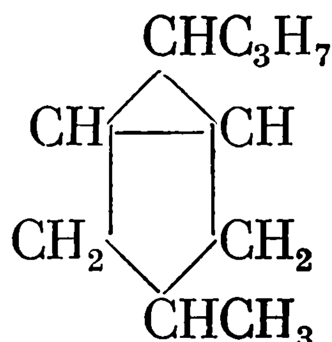
инертностью свободного углерода. Но в частицах непредельных наблюдается постоянно совершенно обратное явление: многократные связи, как говорится, разрываются гораздо легче, чем связь простая. Очевидно, что прежние представления о свободном сродстве в непредельных частицах ближе отвечали действительности факта.

псевдонафтиленами, оставляя название нафтиленов за углеводородами, происходящими потерей водородов из ядра.

Если представим себе потерю водородных атомов не от соседних углеродов, то получим частицы с одной, так называемой, диагональной связью. Например, из деканафтена



можно образовать нафтилен



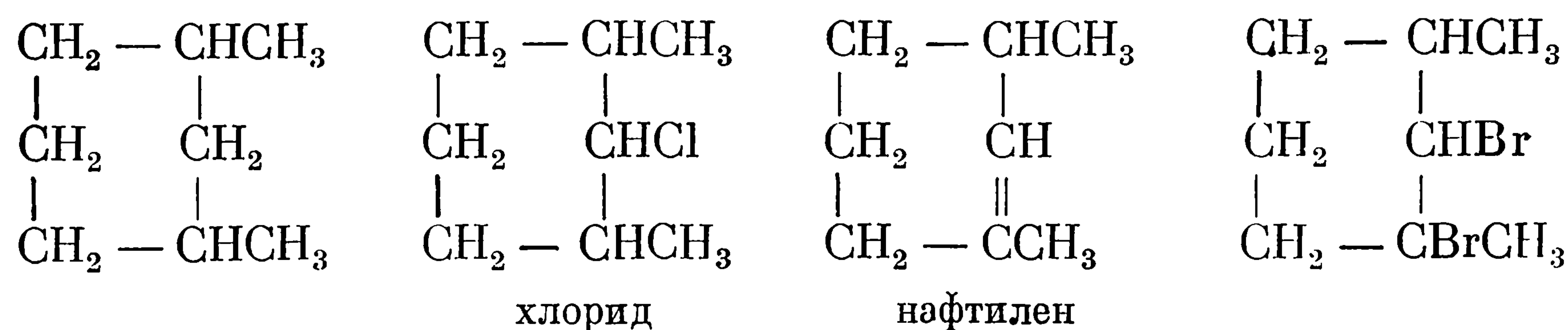
Соответственно существующим представлениям о простых связях, такая частица должна быть предельна. Рядом с настоящими нафтиленами и псевдонафтиленами, следовательно, встанут еще *углеводороды* C_nH_{2n-2}, *отличающиеся от них по отсутствию реакций прямых присоединений.*

Ряд нафтиленов, как и соответствующий ему в классе парафинов ряд олефинов, сравнительно менее богат производными. Сюда принадлежат различные тетрагидроароматические кислоты, как-то: тетрагидробензойные, которые для краткости мы вместе с Германом назовем *бензолеиновыми*, и исследованные Байером тетрагидро-фталевые и -пиромеллитовые кислоты, а также соответствующие непредельные производные сукцинилоянтарного эфира. Но если сюда отнести все соответствующие соединения из группы терпенов, то число производных ряда C_nH_{2n-2} значительно возрастает. Здесь тогда поместятся борнеолы, камфоры, фенхиловый алкоголь, терпиленолы, недавно открытые Валлахом трихлориды $C_{10}H_{15}Cl_3$ и пр. Посмотрим, насколько основательно такое предположение.

РЯД C_nH_{2n-4}

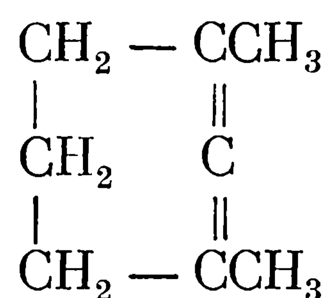
Терпены

Из всего, что мы знаем об аналогичных нафтиленам олефинах, не было основания ожидать, чтобы бромистые нафтилены трудно теряли свой галоид в виде 2HBr. Возьмем для примера метадиметилнафтиленбромид, происшедший из соответственного октонафтена:



хлорид нафтилен

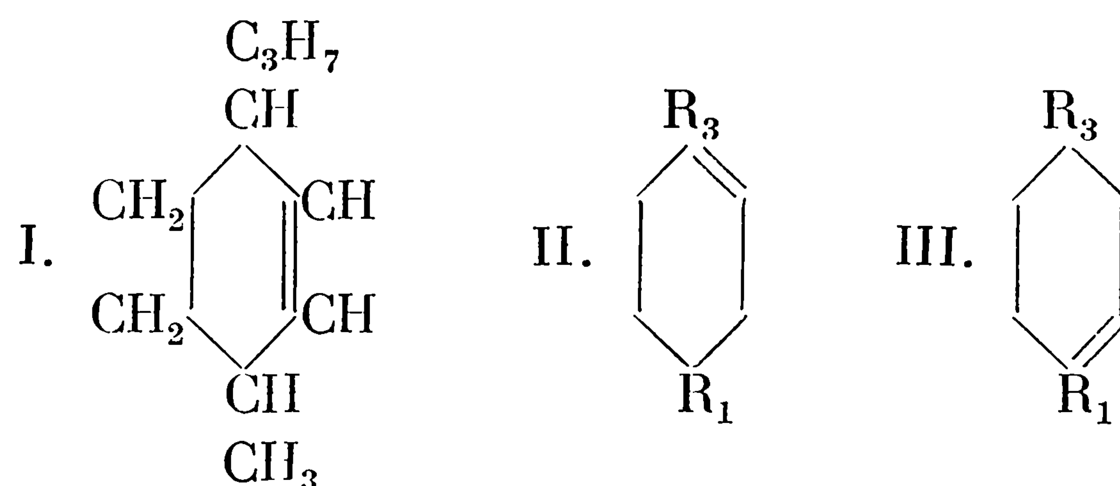
Как в этом положении, так и во всяком другом, аналогичном, оба атома брома имеют возможность элиминироваться вместе с водородами соседних углеродов замкнутой цепи, образуя углеводород C_8H_{12}, и для такого бромида более вероятный переход будет в[15]



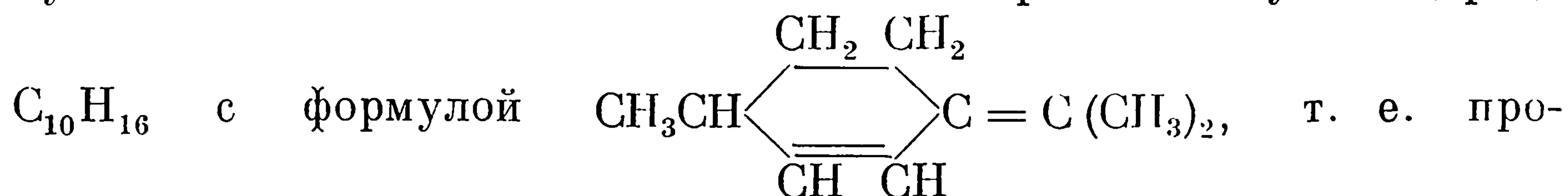
Первые попытки получения углеводородов C_nH_{2n-4} относились только к нафтиленам C_8H_{14} и C_9H_{16}, и оказалось, что уксуснокислый калий и анилин отнимают от их бромидов весь бром лишь при высокой температуре, когда C_nH_{2n-4} переходят в полимеры. Только в одном случае удалось получить очень немного C_9H_{14} при кипячении с анилином дихлорида $C_9H_{16}Cl_2$, причем главным образом получаются тоже полимеры. Этот дихлорид был получен Коноваловым прямым охлорением нононафтена. Эта способность к полимеризации при высокой температуре в значительной степени напо-

минает терпены. Судя по последним опытам Беркенгейма, высшие нафтилены легче поддаются реакции, и из бромистого ментена им получен $C_{10}H_{16}$. Точно так же мною из бромида деканафтилена получен углеводород, изомерный с предыдущим. Реакция с алкогольным едким кали идет в этом случае легко при 120°. Было бы преждевременным говорить о строении этого соединения, так как строение самого деканафтена неизвестно.

Ментен принадлежит, несомненно, к настоящим нафтиленам и, судя по весьма вероятной тождественности нафтенов $C_{10}H_{20}$ из ментола и терпина, для ментена возможны три формулы[16]:



Более вероятны две последние, так как в ментоле гидроксил стоит или в орто- или в метаположении по отношению к метилу. В первом случае вероятнее формула III, во втором же — II. Но это еще недостаточно определяет строение получающегося из ментена углеводорода $C_{10}H_{16}$, и я считаю преждевременным высказывать по этому поводу какие-либо соображения. Замечу только, что формула II заставляет ожидать возможное образование углеводорода



изводного псевдонафтилена. Углеводород Беркенгейма кипит 174—176° при $D\frac{20°}{20°} = 0{,}8408$ и сходен по этим свойствам с лимоненом[17], которому Флавицкий дает точку кипения 174—176° и $D\frac{20°}{20°} = 0{,}8443$. Дальнейшие исследования покажут их тождество или различие. Наш углеводород кипит при 162—164°.

К этой группе соединений относятся так называемые *дигидробензойный альдегид и дигидробензойная кислота.* Эйхенгрюн и Эйнгорн* получили альдегид распадением бромистоводородного ангидроэкгониндибромида с со́дой, но более правильное объяснение реакции дал Мерлинг**. Для этого альдегида весьма характерно отношение к окислителям. Большинство их действует осмоляющим образом, как на терпены; в некоторых случаях получаются бензойный альдегид и бензойная кислота, и только аммиакальный раствор окиси серебра переводит его в соответствующую *дигидробензойную кислоту.* Последняя тоже отличается непостоянством и легко теряет водород, переходя в бензойную кислоту.

Какое же положение занимают по отношению к этому ряду терпены?

Несмотря на многочисленные исследования в этой давно известной группе тел, наши познания о их строении все еще витают в области предположений. Интересные работы Валлаха обогатили наши сведения многочисленными производными, благодаря которым гораздо точнее характеризуются отдельные индивидуумы изомеров $C_{10}H_{16}$, но мы попрежнему не знаем, чем обусловливаются эти индивидуальные особенности. Для этого необходимо выяснить строение главных представителей группы. Но этого не сделано еще ни для одного вещества, и все наши сведения о строении ограничиваются здесь более или менее вероятными гипотезами, иногда переходящими в область фантазии. В настоящее время нам известны по преимуществу углеводороды $C_{10}H_{16}$, большинство которых может быть выражено общей формулой $C_6H_6\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$. Для них известно несколько высших гомологов, полученных из $C_6H_5Cl\begin{smallmatrix}CH_3\\C_3H_7\end{smallmatrix}$ замещением хлора алкилом. А если существует, например,

* A. Eichengrün, A. Einhorn, Ber., 1890, *23*, 2870.
** G. Merling, Ber., 1891, *24*, 3108.

$C_6H_5\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}$, то почему же не существовать низшим гомологам, например $C_6H_6\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ и т. п.? Хотя в недостаточно разработанном виде, но мы имеем, следовательно, уже метод синтеза высших гомологов терпенов, переход же к низшим гомологам, посредством отщепления алкилов, остается еще открыть.

A priori как сами терпены, так и их высшие и низшие гомологи могут быть произведены из их изологов $C_{2n}H_n$ и C_nH_{2n-2} постепенным отнятием двух пар водорода из ядра C_6*. Пока этот переход еще мало изучен, и мы можем теперь установить эту генетическую связь лишь косвенным путем, с помощью терпенов $C_{10}H_{16}$ как наиболее известных. В настоящем случае наша задача состоит в том, чтобы доказать, что такими высшими изологами терпенов следует считать нафтилены и нафтены.

Уже в то время, когда нафтены были едва знакомы химикам под названием гексагидробензолов, известны были также переходы от терпенов к нафтенам. Эти факты, стоявшие особняком и притом недостаточно обследованные, может быть, даже забыты большинством химиков. Углеводород $C_{10}H_{20}$ получен был Бертело из скипидара, нагреванием с HJ. Монгольфье** действием натрия на $C_{10}H_{16}2HCl$ получил углеводород, который он считает тождественным с продуктом, полученным Бертело. Того же состава углеводороды получены Вейлем из камфоры с HJ***, а потом Армстронгом и его учениками между продуктами действия на камфору хлористого цинка****, перегонкой камфоры с иодом*****, при

* В наших рассуждениях мы будем исходить из существования в наиболее исследованных терпенах простого замкнутого кольца из C_6, считая такой взгляд вполне установившимся.

** J. Mongolfier, Jahresb., *1879*, 575.

*** W. Weyl, Ber., 1868, *1*, 94.

**** H. E. Armstrong, Ber., 1883, *16*, 2257, 2259.

***** H. E. Armstrong, Ber., 1878, *11*, 151.

обработке серной кислотой терпингидрата и различных сортов скипидара и пр. Байер нагреванием французского скипидара с PH_4J получил углеводород того же состава. Некоторые из этих углеводородов, повидимому, тождественны, но вообще индивидуальность их установлена недостаточно точно. При получении из терпенов часто не упоминается даже точка кипения взятого в реакцию терпена. Восстановление пинена иодистоводородной кислотой более подробно исследовано Орловым*, получившим смесь изомерных $C_{10}H_{20}$ с температурой кипения 155—160°, удельным весом при $\frac{0°}{0°}$ = 0,800; ⟨т. к.⟩ 160—162°, уд. в. 0,802; ⟨т. к.⟩ 162—167°, уд. в. 0,806. Два года тому назад восстановлением иодистоводородной кислотой терпингидрата Щукарев** получил однородный деканафтен, который, как было указано выше, по всей вероятности, тождествен с углеводородом Беркенгейма и с выделенным Зубковым из нефти. Эти углеводороды принято называть тетрагидротерпенами, как бы с целью указать на их разницу с гексагидробензолами, т. е. нафтенами. Такое предположение имело основание при недостаточном знакомстве с нафтенами, но теперь как теоретические соображения, так и факты не дают никаких оснований для обособления тетрагидротерпенов в особую группу.

Опыт показывает, что при действии иодистоводородной кислоты при высокой температуре на все производные шестиуглеродного ядра не происходит разрыва кольцевой связи или если и происходит, то в высшей степени трудно. А если в тетрагидротерпенах осталось шестиуглеродное кольцо, то они не могут быть ничем иным, как деканафтенами. Но, может быть, при этой редукции образуются другие кольца с меньшим или с бóльшим количеством углерода? Такое предположение не имеет, однако, за себя никаких фактических оснований. Таким образом, все соображения говорят за принадлежность гидротерпенов к классу нафтенов. За это говорят и физические свойства, а также некоторые сравнительные ис-

---

* П. П. Орлов, ЖРХО, 1883, *15*, 45.

** А. Н. Щукарев, ЖРХО, 1890, *22*, 296.

следования, которые были произведены в нашей лаборатории с гидротерпенами и деканафтенами.— Обратные переходы от нафтенов $C_{10}H_{20}$ к известным уже терпенам еще не реализированы, но родственная связь между ними устанавливается посредством переходов к одним и тем же продуктам, исходя, с одной стороны, от производных терпенов, а с другой — от ментола, который, несомненно, есть вторичный нафтеновый алкоголь*. К тому же заключению приводят и переходы от нафтеновых и терпеновых производных к ароматическим веществам. Непосредственно из деканафтенов переход этот еще не реализирован, но недавно Брюль из ментола, нагреванием с безводным медным купоросом, получил обыкновенный цимол**, а превращение различных тел группы терпенов в тот же цимол или его изомер есть факт давно твердо установленный, как, например, получение из камфоры пара- и метаметил-изопропилбензолов, получение парацимола из продукта присоединения хлора к французскому скипидару***. Последний опыт был повторен в нашей лаборатории с чистым пиненом русского скипидара. Барбье получил цимол из терпингидрата, действуя на него бромом и перегоняя образовавшийся бромид $C_{10}H_{16}Br_2$ и пр. Валлах показал, что хлористоводородный пиниламин при нагревании распадается на цимол и нашатырь. Связь лимонена с цимолом устанавливается тождеством карвоксима с нитрозолимоненом и т. д. На переходы низших нафтенов в ароматические соединения мы указали выше. Наконец, нельзя не обратить внимания на совместное нахождение терпенов в различных эфирных маслах, с одной стороны, с производными нафтенов, как, например, это недавно указано для лимонена в русском мятном масле Андресом и Андреевым****, а с другой — с различными ароматическими телами.

Взятые вместе, все эти данные с достаточною ясностью указы-

---

* Подробно об этих переходах см. статью Беркенгейма о ментоле, ЖРХО, 1892, *24*, 179.

** J. W. Brühl, Ber., 1891, *24*, 3374.

*** M. L. Naudin, Bull. Soc. chim., 1882, [2], *37*, 110.

**** Т. Андрес, студ. А. Андреев, ЖРХО, 1891, *23*, 26.

вают на несомненную родственную связь между нафтенами и группой терпенов. Можно сказать, что на это обращает наше внимание сама природа, вырабатывая их совместно в одном и том же растении.

Кроме вышеупомянутых искусственно полученных углеводородов C_nH_{2n-4}, к терпенам, может быть, относится углеводород C_8H_{12}, полученный Дамским* перегонкой известковой соли кислоты $C_9H_{12}O_2$, которая образуется перегонкой сульфокамфолевой кислоты $C_8H_{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{SO_3H}$ с едким кали. Углеводород сильно поглощает кислород, осмоляясь, но он так же поверхностно исследован, как и C_9H_{14}, чтобы вывести определенное заключение о его натуре Столь же мало исследован *карпен*, выделенный Удеманом** из продуктов перегонки подокарпиновой извести.

Совершенно иначе, повидимому, следует смотреть на *кантарен* C_8H_{12}, полученный чистой реакцией из дииодокантарина, по уравнению: $C_{10}H_{12}J_2O_3 + 6KOH = C_8H_{12} + 2CO_3K_2 + 2KJ + 3H_2O$. Он имеет постоянную температуру кипения 134° и в высшей степени легко окисляется на воздухе. Мы весьма склонны вместе с Пикардом*** считать его за низший гомолог терпенов или, по прежней номенклатуре, за дигидроортоксилол, потому что при окислении азотной кислотой он дает ортотолуиловую и фталевую кислоты. На основании этого кантаридин[18] $C_{10}H_{12}O_4$, можно думать, представляет дилактон нафтенового ряда $C_6H_6(CH_3)_2 \cdot C_2O_2 \cdot O_2$ (схема: $C_6H_6(CH_3)_2$ связан с C_2O_2 и O_2), которому соответствующий углеводород будет $C_6H_8(CH_3)_4$, т. е. тетраметилнафтен. Известные ныне другие дигидроароматические углеводороды, которые должны бы причисляться к этому ряду, не пред-

---

* A. Damsky, Ber., 1887, *20*, 2959.

** A. C. Oudemans, Ann., 1873, *170*, 252.

*** F. Piccard, Ber., 1869, *2*, 2122 и 1879, *12*, 577.

ставляют гарантий достаточной чистоты и слишком мало изучены, чтобы на них здесь останавливаться.

Посмотрим теперь, каким образом гармонирует приводимый здесь взгляд с теми представлениями, которые высказывались о строении терпенов. Здесь не место указывать, насколько та или другая из предложенных формул заслуживает предпочтения как более объективное выражение существующих наблюдений; я позволю себе только снова повторить еще раньше высказанное мною мнение, что не считаю строго доказанным взгляд на пинены, как на тела, содержащие *только одну* двойную связь. Мое мнение стоит в противоречии с законом молекулярного лучепреломления Брюля, но я поступаю в этом случае так же, как и те химики, которые, принимая закон Брюля, находят, однако, возможным рассуждать о призматической и диагональной формулах бензола, хотя по закону Брюля для бензола возможна только формула Кекуле. Принимая к сведению данные лучепреломляемости, я руководствуюсь при выводе той или другой формулы преимущественно общей суммой химических превращений и аналогий.

Для суждения о способности различных терпенов к реакциям прямых соединений необходимо, конечно, соображаться с фактами, известными для непредельных углеводородов класса парафинов. Здесь мы знаем следующее: хотя углеводороды C_nH_{2n-4} присоединяют $3Br_2$, но уже в ряде C_nH_{2n-2}, начиная с ацетилена, замечается, что первая пара бромов присоединяется гораздо легче, чем вторая, и чем сложнее углеводород, тем труднее происходит присоединение второй частицы брома*. Относительно метилпропилацетилена (из гексилена $CH_3CH = CHC_3H_7$) Гехт прямо говорит, что $C_6H_{10}Br_4$ образуется медленно**. Вообще для различных непредельных углеводородов легкость насыщаемости различна. Нередко даже между ближайшими гомологами этилена встречаются углеводороды, которые одновременно с присоединением галоида

* См., например, Ребуль и Трюшо о гексилене и деценилене. E. Reboul, P. Truchot, Ann., 1867, *144*, 247.

** O. Hecht, Ber., 1878, *11*, 1050.

отщепляют галоидоводородную кислоту, так что реакция принимает вид как бы замещения; например, при действии хлора на изобутилен получается C_4H_7Cl; смесь изомерных цетенов, как она получается из эталя с P_2O_5, содержится с бромом таким же образом. По отношению к присоединению галоидоводородных кислот наблюдения дают еще более указаний на то, что способность непредельной частицы к прямым соединениям находится в зависимости от ее строения и от присоединяющихся элементов. Так, между изомерными бутиленами и амиленами одни легко присоединяют HCl при обыкновенной температуре, другие же только при нагревании. Вообще по количеству присоединяемого галоидоводорода нет оснований всегда заключать о степени непредельности частиц. Из такой наличности фактов следует заключить, что существуют непредельные углеводороды, которые неспособны проявлять в одинаковой степени легко все свои двойные или тройные связи, чтобы образовать предельную частицу. Прилагая эти данные к терпенам, можно думать, что трудность присоединения Br_4 к пиненам обусловливается положением многократных связей. На такое предположение наводит еще то обстоятельство, что и образование кристаллического лимонентетрабромида никогда не происходит гладко, а, напротив того, при некоторых условиях получается исключительно жидкий бромид неизвестного состава*. А, между тем, образование кристаллического бромида считается характерным признаком четырехатомности лимонена.

Я позволяю себе привести здесь подлинные слова Ребуля и Трюшо о действии брома на деценилен $C_{10}H_{18}$: «Действуя понемногу бромом на деценилен в охлаждающей смеси до тех пор, пока не перестанет исчезать цвет брома, получают жидкость, которая имеет состав, близкий к дибромиду $C_{10}H_{18}Br_2$ (содерж⟨ание⟩ Br 54,9 %; требуется 53,7 %). Если эту жидкость оставить в течение нескольких дней с избытком брома, то присоединяются еще два атома его при значительном выделении бромистого водорода и образуется

* O. Wallach, Ann., 1891, *264*, 6.

тяжелая, густая жидкость, которая при анализе дала цифры, требуемые формулой $C_{10}H_{18}Br_4$...»*. Валлах в своей последней работе с пиненом** говорит об аналогичной реакции следующее: «Чтобы получить возможность судить о степени присоединяемости к пинену брома, совершенно сухой пинен был растворен в четыреххлористом углероде, и к сильно охлажденной жидкости приливали по каплям бром. Каждая капля его сначала обесцвечивается *мгновенно*. Потом наступает довольно точно наблюдаемый момент, когда падающая в жидкость капля брома сообщает ей свой цвет. Если в этот момент определить количество прибавленного брома, то оказывается, что *частица пинена связывает при мгновенном обесцвечивании почти точно 2 атома брома*. Но способность пинена присоединять бром *еще не исчерпана* в это время, ибо если продолжать прибавление брома, то окраска от него не остается долгое время, но исчезает более или менее скоро, смотря по условиям опыта, а именно, смотря по температуре, и в конце концов можно таким образом обесцветить с помощью 1 частицы пинена 4 атома брома. Но все употребленное количество брома очевидно обусловливается *не только присоединением его* к пинену, потому что во время опыта, даже при тщательном охлаждении холодящей смесью, замечается выделение бромистого водорода. Происходит, следовательно, не только присоединение брома, но и замещение, ибо в малом количестве замечается выделение HBr, *даже в первую стадию действия брома на пинен*». Сравнивая эти два описания реакций, поражаешься полнейшей аналогией их течения, и каждый непредубежденный читатель невольно придет к предположению, что для пинена, подобно тому как для деценилена, образуется тетрабромид, хотя тоже не совсем чистый, и пожалеет, что продукт не был выделен для анализа. Но вместо анализа, как это ныне, к сожалению, принято некоторыми химиками, дается разъяснение: «Из сообщенных опытов,— говорит далее Валлах,—

---

* E. Reboul, P. Truchot, Ann., 1867, *144*, 249.

** O. Wallach, Ann., 1891, *264*, 3.

следует заключить, — что, впрочем, настоятельно необходимо вывести уже из отношения пинена *к сухим* галоидоводородным кислотам, — что пинен сам по себе *способен присоединить только 1 частицу брома»* (?!).

Так как продукт окончательного действия брома на пинен, сколько мы можем припомнить, до сих пор еще никем не анализирован, то о ходе реакции брома на пинен можно судить лишь по наведению, и по аналогии с ацетиленами с одинаковым правом можно думать, что вторая частица брома, трудно присоединяясь к пинену, создает условия для появления $C_{10}H_{15}Br_3$, который образуется отщеплением HBr от $C_{10}H_{16}Br_4$. Сложность действия брома на пинен, во всяком случае, не дает права утверждать *положительно*, что этот углеводород содержится к брому как двуатомный, тем более что существуют количественные данные, указывающие на его четырехатомность*.

Еще менее можно судить об атомности терпенов по их способности соединяться с другими элементами или группами. В камфене принимается существование одной двойной связи, а между тем он дает очень непрочное соединение с HCl. Лимонен соединяется с Br_4, 2HCl и пр., но не образует $C_{10}H_{16}{}^{Cl_2}_{(NO)_2}$, а только $C_{10}H_{16}{}^{Cl}_{NO}$, т. е. содержится в этом и некоторых других случаях, как имеющий только одну двойную связь. Весьма интересные наблюдения над различной способностью к прямым соединениям мы находим в последней работе Байера с гидрофталевыми кислотами. Из полученных им пяти изомерных *дигидрофталевых* кислот, несомненно относящихся к ряду терпенов, три кислоты легко присоединяют 2HBr, но лишь одна из них присоединяет 4Br, другие же только 2Br. Об остальных двух изомерах указаний нет**.

---

* W. A. Tilden, J. Ch. Soc., 1888, *53*, 882; A. H. Щукарев, ЖРХО, 1890, *22*, 291.

** A. Baeyer, Ann., 1872, *269*, 145

Отдавая должное остроумию тех, которые предлагают для терпенов формулы с различными диагоналями, я не считаю их невозможными, *но пока* предпочитаю воздерживаться от них.

Но допустим, что пинены двуатомны. Выше было указано на возможность существования нафтиленов с внутренней (диагональной) связью. Такие нафтилены или совсем не будут вступать в прямые соединения, или будут соединяться очень трудно, в зависимости от того, какие углероды вступили во взаимодействие внутри кольца. Позволительно думать, что при образовании метасвязи она, подобно триметилену, будет легче разрываться, чем парасвязь. Последняя принимается многими химиками для пинена, которому дают формулу (HC_3H_7, H_2, H, H, H, CH_3). Формула эта не считается строго доказанной, и мы менее чем кто-либо признаем ее таковой, но повторяем, что в настоящем случае мы не имеем намерения вдаваться в критический разбор различных формул, предположенных для некоторых терпенов и их производных, а хотим лишь показать возможность перехода к ним, если они окажутся справедливыми, от формул нафтенов с гексаметиленовым ядром. Такой углеводород, может быть, получился бы, например, отнятием брома от (C_3H_7, Br, Br, CH_3). Нетрудно также представить себе происхождение и всякой другой формулы с диагональными связями, исходя из нафтена.

Кроме двух двойных связей в ядре или одной двойной и одной диагональной, мыслимы еще, как сказано выше, углеводороды

C_nH_{2n-4} класса нафтенов, в которых одна из двойных связей будет находиться в боковой цепи. Так, из этилгексанафтена может произойти C_8H_{12} строения

$$\begin{array}{l} CH = CH - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CHCH = CH_2 \end{array}$$

. Такие изомеры не должны сильно отличаться от обыкновенных терпенов, в которых боковые цепи не изменены. Но существенное отличие их будет то, что, теряя еще два водорода в ядре или в боковой цепи, они будут давать не ароматические углеводороды, а их изомеры. При потере водородов ядром в таком углеводороде явится терпенная группировка, но он будет уже присоединять 6Br или 3HBr, *что, впрочем, должно находиться в зависимости от его строения*. Возможно при этом, что на счет одной пары водородов образуется диагональная связь. Тогда углеводород будет присоединять только 4Br. Может быть, к последней категории принадлежит недавно полученный Валлахом * из $C_{10}H_{17}Br_3$ изомер цимола, образующий $C_{10}H_{14}Br_4$.

Резюмируя все сказанное о нафтенах и терпенах, мы видим, что: 1) терпены легко переходят в нафтены, 2) исходя из нафтенов или терпенов, можно получить тождественные производные и 3) как нафтены, так и терпены переходят в соответствующие ароматические углеводороды или их производные.

Таким образом, устанавливается несомненная принадлежность терпенов к общему классу нафтенов, что предвидит и теория, допускающая вывод любой формулы терпенов из соответствующих нафтенов.

Изологический ряд нафтенов C_nH_{2n-4} может, следовательно, получить общее название *ряда терпенов*, подобно тому как C_nH_{2n-2} называется рядом нафтиленов. Нынешние более исследованные терпены представляют лишь одну группу, состоящую только из изомеров $C_{10}H_{16}$.

---

* O. Wallach, Ann., 1891, *264*, 27.

РЯД C_nH_{2n-6}

Этот изологический ряд представляет уже ряд бензола, хотя, как мы сейчас видели, исходя из псевдонафтиленов, можно получить изомеры, резко отличающиеся от бензолов. К *псевдобензолам,* кроме *псевдоцимола,* принадлежит, повидимому, еще *тропилиден* C_7H_8. Мерлинг дает ему формулу H_2 $= CH_2$. Он образует бромид H_2 $Br—CH_2Br$, который легко осмоляется, чем напоминает терпены*[19].

Мы остановимся исключительно на бензолах, согласно нашей главной задаче показать, что класс нафтенов является промежуточным и связующим между классами парафинов и бензолов.

Мы уже привели достаточно примеров переходов от нафтенов или их производных типов C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} к ароматическим соединениям. Здесь укажем еще несколько случаев превращений гидроароматических кислот в ароматические. Еще один из первых исследователей гидрогенизации ароматических соединений, Роберт Отто **, указывает на непостоянство бензолейновой кислоты [20]. Как свободная, так и в солях, она, по Отто, легко окисляется при перекристаллизовке их водных растворов в бензойную кислоту. Подобным же непостоянством отличаются, по Эйхенгрюну и Эйнгорну, дигидробензойный альдегид и его кислота. Последняя при плавлении распадается на бензойную и водород ***. Гексагидробензойная кислота, по нашим наблюдениям, переходит с медным купоросом при 250° в бензойную кислоту. Различные изомерные диги-

* G. Merling, Ber., 1891, *24*, 3108.

** R. Otto, Ann., 1865, *134*, 303.

*** A. Eichengrün, A. Einhorn, Ber., 1890, *23*, 2870.

дрофталевые кислоты не одинаково относятся к окислителям, но большинство дает или фталевую кислоту, или бензойную *. Таким образом, карбоксильные производные нафтенов, в особенности непредельные, повидимому, легко способны переходить в производные ароматические, как это мы видели и на хинной кислоте.

Обратный переход от ароматических соединений к нафтенам происходит посредством реакций присоединения, из которых известна главным образом гидрогенизация. Работам Гребе и преимущественно А. Байера с двуосновными ароматическими кислотами мы обязаны главным образом знакомством с постепенным переходом от веществ ароматических к предельному типу нафтенов.

Нельзя снова не упомянуть о сукцинилоянтарном эфире, представляющем интереснейший случай синтеза и в то же время перехода от парафинов к нафтенам посредством реакции, не усложненной перегруппировкой. Исследования установили для него несомненную формулу

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CO & - & CH - CO_2Ae \\ | & & & & | \\ CO_2AeCH & - & CO & - & CH_2 \end{array}$$

как двупара-производного гексанафтена ** и связь его с терефталевой кислотой.

Недавно Цинке *** вместе со своими учениками указал способ перехода от бензольных производных к нафтеновым присоединением хлора к кислородным производным бензола. Полученному им гексахлор-*о*-дикето-R-гексену он дает строение

$$\begin{array}{ccccc} & & CO & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ CCl & & & & CO \\ \| & & & & | \\ CCl & & & & CCl_2 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & CH_2 & & \end{array}$$

и считает его, равно как соответствующее *p*-производное и пентахлормета-

* A. Baeyer, Ann., 1892, *269*, 145.

** Недавно Кижнер дал еще новое доказательство параположения кетонных групп, получив из дикетогексаметилена соответствующий хлорид, а из него парадихлорбензол (неопубликованное исследование)[21].

*** Th. Zincke, O. Fuchs, Ann., 1891, *267*, 1.

дикетон, за· производные тетрагидробензола, который для краткости он называет R-гексеном. Очевидно, что это суть производные гексанафтилена.

Неспособность этих тел присоединять недостающие два хлора объясняется накоплением в их частице электроотрицательных элементов, подобно тому, как C_2Cl_4 весьма непрочно удерживает бром в $C_2Cl_4Br_2$. По той же причине, под влиянием окислителей, как, например, едкого кали, происходит так легко распадение их замкнутой углеродной группы с образованием соединений класса парафинов. Напротив того, в некоторых других реакциях, как, например, при редукции и при действии PCl_5, они легко возвращаются к типу бензола, подобно гексахлорбензолу $C_6H_6Cl_6$.

Приведенных во всем этом рассуждении примеров достаточно, чтобы показать связь нафтенов с бензолами. Здесь, как и в ряду терпенов, нетрудно видеть, что, исходя из формулы нафтенов, возможен переход к любой из формул, предложенных для бензола. Наиболее простым представляется переход к формуле Кекуле, потому что он отвечает лучше всего тому, что мы знаем об образовании непредельных соединений в классе парафинов, где эта реакция изучена достаточно подробно. Для последних отнятие воды и галоидоводорода внутри частицы происходит обыкновенно без замыкания углеродной цепи, поэтому и происхождение ароматических соединений посредством образования трех симметричных двойных связей является, естественно, более близким нашему теоретическому представлению, чем с помощью диагональных связей.

Рассматривая постепенный переход нафтенов к ароматическим соединениям, нельзя, однако, не заметить, как было указано раньше, что нафтилены в виде бромидов довольно трудно выделяют HBr. Зависит ли это от того, что были исследованы преимущественно низшие углеводороды, для которых эта трудность является специальным свойством, или при этом совершается какой-то перелом, какая-то внутренняя перегруппировка, покажут будущие исследования. Впрочем, обратная реакция гидрогенизации для ароматических углеводородов идет тоже очень трудно, но с кислотами несравненно

легче. Может быть, и в нафтенах кислородные соединения будут легче поддаваться переходу в отдаленные изологи, как это мы видели у кверцита и хинной кислоты.

Если, оставив в стороне частности, обратить внимание на общий характер, так сказать, на общий химический habitus веществ, то нельзя не заметить резкой разницы в свойствах между ароматическими соединениями и нафтенными, в особенности непредельными. Теряя последовательно водород, предельные нафтены постепенно приближаются к составу ароматическому, но в свойствах промежуточных рядов мы отнюдь не наблюдаем постепенности перехода к свойствам тел ароматических; напротив того, по мере приближения по составу, различие в общем характере более и более бросается в глаза. Какая огромная разница, например, между терпенами и бензолами, отличающимися только на два водорода. С одной стороны, чрезвычайное непостоянство и изменчивость с утратой часто общего основного характера, а с другой, напротив,— замечательная устойчивость даже в самых разнообразных производных. Эта изменчивость наблюдается не только в углеводородах, но и в других соединениях, сохранивших тип C_nH_{2n-4}. Мы уже указывали на непостоянство дигидробензойного альдегида, но еще яснее она выражена в более исследованных двуосновных кислотах. «Уже поверхностное наблюдение свойств гекса-, тетра- и дигидрофталевых кислот показывает, что первые наиболее, последние наименее постоянны, между тем как тетрагидрокислоты в отношении прочности стоят в середине»*. Внутренний перелом, который в известной степени замечается при переходе от нафтиленов к терпенам, наблюдается еще в более резкой форме, когда мы обращаемся к переходу терпенов в бензолы. Ту же черту подметил и Байер между фталевой кислотой и ее дигидропродуктами, пытаясь выразить это формулой бензола. Говоря, что отныне он отдает предпочтение формуле Клауса [формула], он считает

* A. Baeyer, Ann., 1892, *269*, 169.

необходимым прибавить, что ее диагональные связи имеют особый характер (eigenthümliches Band), отличный от обыкновенной, простой связи (gewöhnliche Bindung). Отличие состоит в том, что «*при разрыве одной пара-связи остальные две тотчас же переходят в обыкновенные двойные связи*»*. Другими словами: при переходе ароматического соединения в соединение ряда терпенов (т. е. класса нафтенов) происходит значительное изменение в распределении связи единиц сродства между углеродами, образующими замкнутое ядро. Эта постепенно усиливающаяся изменчивость, по мере накопления в частице двойных связей, не составляет, однако, особенности класса нафтенов, а, напротив того, является одной из черт сходства их с парафинами, у которых непредельные соединения так же тем более непостоянны, чем далее отстоят от предела. Но между тем как для тел класса параффинов мы не знаем еще, куда ведет эта изменчивость, у нафтенов мы видим, что, делая резкий скачок от терпенов, они переходят в бензолы. Несомненно, что столь сильное изменение свойств должно отразиться в той же степени на группировке атомов частицы. Но наше знакомство с этими соединениями, можно сказать, только что начинается, хотя не малое их число было известно уже давно. Вот почему можно ожидать с большой вероятностью, что изучение соединений класса нафтенов прольет свет и на строение бензола, остающееся еще пока загадочным. Было бы большой ошибкой думать, что эта загадка может быть разрешена в настоящее время. Для этого нет еще достаточного материала. Тот, который дают многочисленные ароматические соединения, уже исчерпан и вылился в изящную теорию Кекуле. Нового можно ждать от более подробного изучения *взаимных* превращений ароматических и жирных тел, а в особенности ароматических и нафтеновых, ибо у последних уже существует в значительной степени подготовленное бензольное ядро[22]. Но структурные идеи очевидно не могут удовлетворять нарождающимся требованиям; недостаточны также и стереохимические гипотезы, хотя несомненно, что теория строения

* A. Baeyer, Ann., 1892, *269*, 173.

и пространственные отношения атомов войдут как элементы в состав будущей химической теории.

Однако, хотя в частностях взаимных отношений некоторых групп нафтенов друг к другу многое еще требует разъяснения, но в общих чертах связь между всеми группами установлена на основаниях настолько прочных, что ее нельзя не принимать во внимание при группировке органических соединений в отдельные классы. Между многими веществами класса ароматического генетическая связь установлена не более прочно. Весьма небольшое число реакций устанавливает, например, взаимные переходы между настоящими производными бензола и группами нафталина, антрацена и т. п. А между тем общий их характер, определяемый присутствием в них бензольного ядра, считается, и притом совершенно основательно, достаточным, чтобы рассматривать их в одной общей совокупности. В настоящее время мы видим, что различные соединения класса нафтенов не находят себе определенного помещения в классификации и помещаются отчасти между жирными телами, отчасти между ароматическими. Так, в прекрасной справочной книге Бейльштейна одни дигидро- и тетрагидропроизводные помещены в классе жирных, другие же в ароматическом. Например, C_7H_{14} и C_8H_{16} Ренара, которые он рассматривает как гексагидробензолы, описаны под названием *гептилена* и *октилена*, и так как при этом не упомянуто, что они не присоединяют брома, то можно подумать, что они действительно аналогичны октилену. *Гептен* и *тетрагидроксилол* Ренара описаны рядом с ацетиленами и аллиленами, между тем как *тетрагидроизоксилол* Вредена помещен при изоксилоле. Все гексагидропроизводные углеводородов стоят при соответствующих ароматических углеводородах, а тетра- и гексагидрофталевые кислоты отнесены к жирным телам, но тетра- и гексагидротерефталевые кислоты — к телам ароматическим. Терпены описаны в виде отдельной группы после ароматического класса, а их гидропроизводные, равно как и камфарные кислоты, помещаются в жирном классе и т. п. Терпены во многих учебниках рассматриваются очень часто в конце системы, там, где приня-

то описывать вещества, еще не вошедшие в общую классификацию.

Такая неопределенность в классификации этих соединений не дает возможности охватить их одним умственным взором и не может, конечно, содействовать правильному взгляду на их химическую природу. Она есть результат недавнего прошлого и не соответствует уже имеющимся налицо фактам. Хотя изучение тел класса нафтенов только что начинается, но свойства их в общих чертах могут быть намечены уже теперь.

Кроме довольно значительного числа тел, которые уже теперь могут быть причислены к классу нафтенов, есть основание думать, что некоторые из веществ, уже известных, но не нашедших себе места в существующей классификации, при ближайшем их изучении будут причислены к производным нафтенов. Вещества растительного происхождения, повидимому, дадут в этом случае обильный материал. Очевидно также, что здесь возможно применение разнообразных синтезов, которые скоро обогатят этот класс новыми производными. Попытка ввести в нафтены алкилы не привела к совершенно удовлетворительному результату, но г. Ижевский получил из иодистого октонафтила *диоктонафтил* $C_{16}H_{30}$, т. к. 271—274°, $D\frac{16^\circ}{0^\circ} = 0{,}8609$. Диоктонафтил (и его будущие аналоги) стоит в том же отношении к нафтенам, как дифенил к бензолу. Не будут ли высшие дистилляты нефти, менее богатые водородом, источником получения подобных углеводородов, образующихся в природе под влиянием окислителей? На это указывает один опыт окисления нафтенов хамелеоном, о котором упомянуто выше.

В последние годы соединения, которых недальними предками состоят гидроароматические тела Бертело, Гребе, Байера и Вредена, все более и более, повидимому, начинают привлекать к себе внимание химиков. Нашим кратким обзором мы желали бы быть полезны тем собратьям, которые при настоящей обширной химической литературе не имели случая обратить внимание на факты, не вошедшие еще в число общеинтересных, которые, однако, и

качественно, и количественно таковы, что могут в скором времени образовать один из весьма крупных притоков широкой реки, именуемой органической химией.

Кроме нафтенов, представляющих производные гексаметилена, известны также углеводороды, а главным образом карбоксильные соединения, которые содержат ядра, построенные аналогично гексанафтену, но с меньшим или бо́льшим количеством углеродных атомов. Это так называемые *полиметиленовые* соединения. Вскоре за появлением знаменитой теории бензола Кекуле установилось довольно распространенное мнение, что замкнутое кольцо возможно только из шести углеродов. Теперь мы имеем ядра из 3, 4, 5, 6 и 7 атомов углерода, и только опыт укажет предел возможного здесь усложнения. Каждое из таких ядер может дать начало гомологам и изологам и их различным производным, которые будут группироваться около него подобно тому, как группируются тела класса нафтенов около гексанафтена или нафтена par excellence. В очерке, данном нами в Химическом отделении Общества любителей естествознания, мы причисляли все эти соединения к одному общему классу нафтенов, под которым мы понимали все полиметиленовые соединения. Может быть, однако, это окажется неудобным ввиду того, что за производными с ядрами в 3, 4, 5, 6 и 7 углеродов уже достаточно укрепилось название полиметиленовых. Найдутся ли эти углеводороды в нефти, а их производные в других природных продуктах, покажут будущие исследования, но утверждать вперед, что в природе могут образоваться только соединения с шестиуглеродным ядром, нет никакого основания, как скоро мы получаем полиметиленовые тела искусственно в наших лабораториях. Нельзя не заметить некоторого неудобства в названиях производных от полиметиленов, например тетраметиленкарбоновая кислота, пентаметилендикарбоновая кислота и т. п., потому что эти названия напоминают уже раньше принятые — триметиленбромид, пентаметиленгликол и т. д., относящиеся к телам жирного ряда. Было

бы практичнее, чтобы избежать путаницы представлений для изучающих, установить какие-либо иные названия, хотя бы эмпирические, для отдельных углеводородов, служащих исходным ядром. На этом основании я удерживаю старое название для *тетрилендикарбоновой* кислоты, аналогичной тетраметиленкарбоновым кислотам Перкина.

Первое по времени получения относящееся сюда соединение был триметилен Фрейнда, остававшийся долгое время под сомнением, пока он снова не был получен и подробнее исследован Густавсоном[23]. После работы Фрейнда описана была мною и Крестовниковым тетрилендикарбоновая кислота $C_4H_6(CO_2H)_2$*[24]. Затем, после довольно значительного промежутка, появился ряд работ Перкина младшего. Благодаря этим последним чрезвычайно интересным исследованиям число относящихся сюда соединений, хотя почти исключительно кислотного характера, настолько увеличилось, что является возможность провести в известной мере параллель между ними и нафтенами. Читая краткие характеристики монокарбоновых кислот Перкина, невольно поражаешься сходством их внешних свойств со свойствами нафтеновых кислот. Но более подробное знакомство с триметиленом и его производными наводит еще на некоторые другие соображения, которые я позволю себе здесь высказать.

Сам триметилен, как подтвердили исследования Густавсона и Демьянова, чрезвычайно трудно присоединяет бром, а с хлором получается продукт замещения C_3H_5Cl. Но еще Фрейнд показал, что с HJ получается нормальный иодистый пропил. Совершенно аналогично содержится и триметилендикарбоновая кислота 1 : 1

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2.$$

По наблюдениям Фиттига**, она очень медленно присоединяет бром, но дает довольно легко соединение с HBr,

---

* В. В. Марковников, Г. А. Крестовников, ЖРХО, 1880, *12*, 449.

** R. Fittig, R. Marburg, Ber., 1885, *18*, 3413.

переходя в первом случае в дибромэтилмалоновую, а во втором — в монобромэтилмалоновую кислоты. Тетраметилен еще неизвестен, но все его дикарбоновые кислоты не присоединяют бром и HBr. Так же содержится и пентаметилен. Из этих данных можно заключить, что триметиленовое ядро сравнительно менее прочно и при известных условиях может разрываться, переходя в производные класса парафинов. Весьма вероятно, что относительная прочность увеличивается с приближением к гексаметилену или нафтену, и, может быть, для тетраметиленовых соединений возможны еще в некоторых случаях разрывы. Исследования производных гептаметилена, полученных из суберона, указывают на то, что в известных случаях они способны давать производные толуола, т. е. их семиуглеродное кольцо переходит в шестиуглеродное. Исходя из $C_7H_{13}J$, я получил в одном случае, повидимому, гептанафтен, а в другом — гептаметилен, который может переходить в пентабромтолуол*. Вообще знакомство с полиметиленовыми производными для нас только еще начинается и обещает очень много интересного по своеобразности их химических превращений.

В заключение привожу некоторые полиметиленовые соединения, чтобы сопоставить их температуры кипения. К сожалению, удельные веса их в большинстве случаев совсем не известны.

C_5H_{10} 35°	C_6H_{12} 69°	C_7H_{14} 117°
пентаметилен	гексаметилен	гептаметилен
$C_4H_7CH_3$ 39—42°	$C_5H_9CH_3$ 70—71°	$C_6H_{11}CH_3$ 97°

$C_5H_8{}^{CH_3\,1}_{C_2H_5\,2}$ 124° *$C_6H_{10}{}^{CH_3\,1}_{C_2H_5\,2}$ 150—152°

*$C_7H_{12}{}^{CH_3\,1}_{CH_3\,2}$ 153—154°

* Неопубликованные исследования [25].

Все эти углеводороды, за исключением гексагидробензола и гексагидротолуола, получены синтетически. Замечательна близость температур кипения изомеров, имеющих различные ядра. Но в этом отношении стоит совершенно отдельно гептаметилен, полученный мною из суберонильного алкоголя. Но если семиуглеродное кольцо выражается значительным повышением точки кипения содержащего его вещества, то и диметилгептаметилен Перкина должен бы кипеть значительно выше, чем его изомер, метилэтил-гексаметилен. По поводу этой аномалии я могу заметить, что все углеводороды, означенные *, получены нагреванием их иодидов с HJ выше 200°, а мною найдено, что иодид гептаметилена при таких условиях дает углеводород C_7H_{14}, кипящий 98—101°, т. е. происходит понижение точки кипения вследствие изомеризации. Для монокарбоновых кислот нельзя еще заметить никакой правильности у гомологов с различными ядрами, как видно из примеров три-, тетра- и гексаметилен-монокарбонных кислот:

$C_3H_5CO_2H$ т. к. 160°; $C_4H_7CO_2H$ т. к. 164°; $C_6H_{11}CO_2H$ т. к. 232—233°.

В 1883 г., в первой статье под заглавием «Исследование кавказской нефти», публикованной вместе с Вл. Оглоблиным, мы в заключении говорили следующее: «Напоминая в высшей степени предельные углеводороды, нафтены образуют совершенно самостоятельную и притом весьма обильную представителями группу соединений. Исходя из них, является возможность получения множества новых производных, которые по своему характеру будут во многих отношениях аналогичны производным жирных рядов, напоминая в то же время до известной степени ароматические соединения. По своему строению они очевидно относятся к тем соединениям, для объяснения свойств которых современная химия принимает так называемую замкнутую цепь, и для успешного хода исследований в этой новой области химии главный интерес сосредоточивается в определении того первоначального ядра, из которого могут быть произведены остальные члены гомологического ряда. Теперь еще трудно сказать что-нибудь определенное

о составе этого ядра, но, по всей вероятности, его нужно искать между низкокипящими углеводородами нефти и, может быть, даже между газообразными. A priori можно себе представить несколько таких ядер, и нет никаких данных, чтобы считать нафтены состоящими из одного ряда изомеров, подобно гомологам бензола. Может быть, мы имеем здесь смесь изомерных производных различных ядер... Во всяком случае, нафтены представляют весьма обширную и многообещающую область, где найдется материал для работы многим химикам».

Недостаточность данных для гексагидробензолов, а главным образом ошибочные наблюдения для некоторых из них заставили нас в то время высказаться за отличие нафтенов от гидробензолов. За исключением одного этого мнения, все остальное, спустя десять лет, можно повторить и теперь, но уже не в форме предположения, а ссылаясь на известные всем факты. Считавшиеся неспособными к существованию низшие полиметиленовые соединения теперь уже известны. К сожалению, эти углеводороды, отчасти только за исключением триметилена, столь же мало изучены в их превращениях, как были и гексагидробензолы десять лет тому назад, что не дает возможности определить их присутствие или отсутствие в нафтенах, полученных нами из нефти.

По мере возрастания числа тел, относящихся к классу нафтенов, все более и более увеличивается интерес их изучения. Нахождение их как в мертвой, так и в живой природе дает обильный материал для всестороннего исследования этих веществ, отличающихся во многих отношениях новым и своеобразным химическим характером. Высказанные в этом очерке взгляды, по мере разработки частностей, потребуется, может быть, изменить в некоторых отношениях, но наша главная цель и состоит в том, чтобы обратить внимание на разработку этого многообещающего класса тел.

Москва
Июль 1892 г.



ГЕПТАНАФТЕНОВАЯ КИСЛОТА (ГЕКСАГИДРОБЕНЗОЙНАЯ)[1]

Исследование из класса нафтеновых соединений

Журнал Русского физико-химического общества, 1892, *24*, 552—566

При исследованиях предельных кислот состава $C_nH_{2n-2}O_2$, полученных из нефти, одним из первых являлся вопрос об их отношениях к предельным нафтенам C_nH_{2n} и к ароматическим кислотам. Для решения его были избраны два пути. С одной стороны, редукция нафтеновых кислот в углеводороды, а с другой — гидрогенизация ароматических кислот. По предварительным опытам Коссовича *, нефтяные кислоты при нагревании с HJ редуцируются в соответствующие углеводороды состава C_nH_{2n}, а описанная нами октонафтеновая кислота $C_8H_{14}O_2$, по позднейшим исследованиям Аскана, переходит при тех же условиях в углеводород, во всех отношениях тождественный с октонафтеном русской нефти. Так как наиболее исследованные нафтены в свой черед оказались тождественными с гексагидроароматическими углеводородами, то можно было ожидать, что гексагидропродукты ряда бензойной кислоты будут представлять собою кислоты соответствующих нафтенов, и притом тождественные с кислотами из нефти. Хотя восстановление нафтеновых кислот, повидимому, разрешало вопрос, но в этой, столь мало исследованной области теоретические соображения требуют опытной проверки более, чем во многих других группах органических соединений. Нижесообщенные результаты действительно стоят

* Студ. П. Коссович, ЖРХО, 1887, *19*, 272.

в совершенном противоречии с ожиданиями. Мы избрали на первый раз как более доступную бензойную кислоту, потому что в литературе имелись уже указания на возможность ее гидрогенизации, а также и потому, что гептанафтеновая кислота, по теории, не должна иметь изомеров. Знакомством со свойствами гептанафтеновой кислоты из бензойной мы имели в виду руководствоваться впоследствии при исследовании кислоты того же состава из нефти. Но так как во время наших исследований появились сюда же относящиеся работы Аскана, то мы публикуем теперь же первую половину предположенной работы. Хотя гексагидробензойная кислота была совсем не известна, но еще в 1861 г. Кольбе в небольшой заметке * указал на способность бензойной кислоты редуцироваться в кислых растворах амальгамой натрия в маслообразную кислоту. Герман, продолжая, по поручению Кольбе и по его методу, это исследование, получил снова эту кислоту и назвал ее *бензолеиновой*. Восстановление производилось при кипячении концентрированного раствора бензойной кислоты с амальгамой, пропуская в жидкость газообразную HCl. Герман описывает свою кислоту как тяжелую жидкость с сильным запахом валерьяновой кислоты, с слабыми кислотными свойствами и окисляющуюся на воздухе как в свободном состоянии, так и в виде солей. На основании анализа ее этильного эфира, ***который не был очищен перегонкой***, он дает ей формулу $C_7H_{10}O_2$, т. е. тетрагидробензойной кислоты. Повидимому, Герман имел очень незначительное количество вещества **.

Роберт Отто *** думает, что получил ту же кислоту между продуктами распадения *бензилуровой кислоты*. Последняя получена им действием амальгамы натрия на гиппуровую кислоту, рядом с *гидробензуровой кислотой*. Он принимает для бензилуровой кислоты мало вероятную формулу $C_{16}H_{21}NO_4$ на том лишь основании, что при кипячении со щелочами она дает гликокол, бензильный алкоголь и бензолеиновую кислоту. Он описывает последнюю тоже

* H. Kolbe, Ann., 1861, *118*, 122.
** M. Herrmann, Ann., 1864, *132*, 75.
*** R. Otto, Ann., 1865, *134*, 303.

как весьма непостоянную и легко окисляющуюся, даже в солях, в кислоту бензойную, в которую она окончательно переходит при повторной перекристаллизации. Кислота была *кристаллическая* и плавилась 96—100°. Вообще это исследование не представляет достаточных ручательств, что Отто имел в своих руках чистые продукты. Но мы можем подтвердить, что восстановление гиппуровой кислоты действительно идет при условиях, указанных Отто и притом гораздо легче, чем редукция бензойной кислоты. Ближе кислота Отто нами не была исследована, потому что в это время мы выработали метод, дававший лучшие результаты.

Так как кислота Германа по внешним свойствам напоминала нафтеновые кислоты, то мы повторили опыт Германа, однако без успеха, хотя возвращались к нему несколько раз. Нам удавалось получать лишь весьма незначительное количество гидрокислоты. Бо́льшая часть бензойной кислоты оставалась не измененной, частию же восстановлялась в альдегид и в алкоголь, как это заметил и Кольбе. Продолжительное кипячение с амальгамой в сильно щелочном растворе тоже дало отрицательный результат.

Нагревание в запаянных трубках с дымящей HJ при 280° дает лишь углеводороды, как это нашел Бертело, и газы, содержащие угольную кислоту.

После других неудачных проб мы обратились к более сильному восстановителю — металлическому натрию при высокой температуре. Испытав различные растворители, мы остановились сначала на кипящем амильном алкоголе, который дал настолько удовлетворительные результаты, что мы имели возможность сделать предварительное сообщение на съезде русских естествоиспытателей в Петербурге о полученной нами *гексагидробензойной кислоте*, дабы удержать за собой право воспользоваться результатами, добытыми с такой потерей времени и труда. Вскоре вслед за тем исследование было уже подготовлено к печати, как появилась работа Аскана о гептанафтеновой кислоте из кавказской нефти. Кислота Аскана оказалась жидкой и имела более низкую точку кипения. Но еще более нас приостановило частное сообщение Н. Я. Демь-

янова, получившего маслообразную кислоту того же состава синтетически, из продукта действия бромистого пентаметилена на натромалоновый эфир; точка кипения ее по предварительному определению была близка к найденной Асканом. Это заставило нас снова проверить, не была ли наша кислота тетрагидробензойной кислотой, так как разница в составе лежит почти в пределах погрешности анализа. Новые опыты, однако, вполне подтвердили сделанный вывод, но они были еще в том отношении полезны, что дали возможность усовершенствовать метод получения и изучить некоторые производные.

В настоящее время вместо амильного алкоголя я употребляю как растворитель каприловый алкоголь. Он дает возможность повысить температуру реакции на 40°, что отзывается благоприятно на выходах продукта, и, кроме того, последний получается гораздо чище. При употреблении амильного алкоголя рядом с гидрокислотой получается еще валерьяновая кислота, образующаяся, очевидно, окислением алкоголя в присутствии щелочи алкоголята при высокой температуре. Хотя разница точки кипения обеих кислот около 60°, и при количестве сырого продукта, превышающем 10 г, валерьяновую кислоту можно совершенно удалить фракционной перегонкой с дефлегматором, но это соединено с значительной потерей вещества.

В настоящее время мы остановились на следующем способе, в своих первых приемах сходном с указанным Бамбергером *. В круглодонную колбу, вместимостью около 4 литров, и соединенную с очень большим холодильником, помещается 35—40 г натрия в кусочках; колба снабжается еще довольно большой воронкой, затыкаемой пробкой. Колба нагревается на песчаной бане до начала плавления натрия, и тогда в нее быстро вливается раствор 20 г бензойной кислоты в 350 г амильного или октильного алкоголя, нагретый до кипячения. Реакция, в первый момент чрезвычайно бурная, скоро успокаивается, тогда быстро доводят жидкость до кипячения.

* E. Bamberger, Ber., 1887, *20*, 2916.

и продолжают его безотлагательно до полного растворения натрия, на что требуется около 3 часов. Затем к остывшей массе прибавляется разведенная серная кислота, с небольшим избытком против расчета для нейтрализации натрия. Отделив алкогольный раствор кислот, водную жидкость взбалтывают раз с небольшим количеством алкоголя, который присоединяется к общей массе; последняя для удаления растворенной в алкоголе воды перегоняется до тех пор, пока температура достигнет точки кипения алкоголя. Из дистиллята отделяется вода, а спиртовой слой, после сушки прокаленной глауберовой солью, присоединяется к остатку от перегонки. Алкогольный раствор кислот снова обрабатывается натрием еще 3—4 раза, после чего алкоголят разлагался водой, отделенный алкогольный слой промывался новым количеством воды и вся водная жидкость, после нейтрализации половины натрия серной кислотой, кипятилась в чашке до совершенного исчезновения запаха спирта и других летучих нейтральных продуктов реакции. Нейтрализовав до слабой щелочной реакции теплый раствор, охлаждают его при помешивании, чтобы получить мелкие кристаллы глауберовой соли, которые отсасывают на воронке и промывают два раза небольшим количеством холодной воды. Затем водный раствор перегонялся из реторты после подкисления его серной кислотой до появления в горячей жидкости значительной белой мути. После отгонки маслообразной кислоты с парами воды в реторту от времени до времени прибавляется по несколько капель H_2SO_4, и отгонка продолжается до тех пор, пока в холодильнике покажутся хлопья бензойной кислоты. Опыт показал, что при неполном освобождении кислот бензойная кислота вся остается в виде соли. Чтобы избавиться от небольшого количества перешедшей под конец бензойной кислоты, дистиллят можно снова перегнать, предварительно прибавив к нему несколько капель едкого натра, чтобы связать бензойную кислоту. Но если первая перегонка велась внимательно и под конец серная кислота прибавлялась по 2—3 капли, то можно избегнуть этой мешкотной операции и прямо нейтрализовать дистиллят едким натром в небольшом избытке и выпаривать на голом огне,

а потом на водяной бане до значительной концентрации. После подкисления водного раствора избытком серной кислоты выделившиеся органические кислоты извлекались петролейным эфиром, точка кипения которого лежала не выше 40°, и эфирная вытяжка сушилась прокаленной глауберовой солью. После отгонки на водяной бане эфира остаток фракционируется с дефлегматором, причем, если для реакции употребляется амильный алкоголь, термометр долгое время задерживается около 175°, температуры кипения валерьяновой кислоты. После новых фракционировок порции 170—190° валерьяновая кислота была получена совершенно чистая с т. к. 174—176°. Из нее была приготовлена известковая соль со всеми свойствами изовалерьянового кальция, и затем полным анализом серебряной соли определен состав. При значительном содержании валерьяновой кислоты сырой маслообразный продукт иногда получается легче воды.

При дальнейшей фракционировке получены части 190—220°, 220—228° и 228—240°; последняя составляет главную часть и большею частью кипит при 233—237°; сверх того получается обыкновенно очень немного продукта 240—260°. Если бензойная кислота не была тщательно отделена, то дистиллят выше 240° обыкновенно застывает очень скоро в кристаллы. Но кроме бензойной кислоты, которая кипит при 249°, здесь содержится еще небольшое количество другой вышекипящей кислоты, которая не была исследована по недостатку материала; главную же часть этой фракции составляет гексагидрокислота, которая может быть получена нейтрализацией одной трети едким натром и перегонкой с водяным паром.

После вторичной фракционировки главной части она иногда выделяет, после нескольких дней стояния при низкой комнатной температуре, крупные призматические кристаллы, но иной раз кислота не застывает без прибавления готовых кристаллов даже при 0°, или, застыв в твердую массу при низкой температуре, бóльшая часть ее расплавится в комнате. Эта изменчивость свойств зависит от присутствия, в большем или меньшем количестве, непредельных кислот, точка кипения которых, как

увидим ниже, лежит близко к точке кипения гексагидрокислоты. Если употреблять октильный алкоголь, то при перегонке сырой кислоты температура быстро поднимается до 220°, и до 228° получается очень мало, главная же часть перегоняется при 228—233°, а небольшой остаток скоро застывает в кристаллическую массу. В одном из опытов из 15 г бензойной кислоты после 5 обработок натрием получено 8 г чистой кислоты, не считая той, которая была потом извлечена из низшего и высшего дистиллятов.

Обыкновенно для получения чистой кислоты пользовались зимним холодом. Каждый дистиллят, дающий в снегу с солью кристаллы, следует обрабатывать отдельно. Главная порция прямо отжимается между бумагой сначала на холоду, а потом пресс переносится в комнату, остальные же порции предварительно отфильтровываются на морозе от жидкой части. Хорошо отжатая при обыкновенной температуре кислота представляет почти чистый продукт, годный для всякого употребления. В одном опыте он перегонялся почти весь при 233—234°, без поправки *, и этот дистиллят плавился при 27—29°.

Совершенно чистая кислота была получена перекристаллизовкой из воды. После отжатия и сушки в эксикаторе она плавилась при 28,5—29,5° и кипела при погружении всего термометра в пары при 234,5—235°, при $B = 750$ мм. Чтобы избежать влияния гигроскопической влажности на температуру плавления, определение последней производилось в пробирке в 1,5 см в диаметре, в водяной бане и при погружении шарика термометра непосредственно в вещество, количеством не менее 2 г; в капиллярной трубочке точка плавления обыкновенно оказывается на 1° ниже. Расплавленная кислота при медленном застывании кристаллизуется в четырехсторонних призмах. Большие кристаллы получаются, если поместить кислоту на часовом стекле в эксикатор и, расплавив, например на солнце, дать медленно охладиться. Из дистиллята, содержащего

* Все перегонки производились с *проверенным* термометром Аншютца, т. е. с очень укороченной скалой, почти не требующей поправки.

примеси, образуются иногда короткие толстые призмы, налегающие друг на друга. Запах ее в чистом виде довольно слабый, похожий на запах валерьяновой кислоты и в то же время напоминающий диэтилощавелевую кислоту. Она очень гигроскопична, но весьма мало растворима в холодной воде и несколько больше в горячей. Насыщенный при кипении раствор превращается при охлаждении в эмульсию, из которой при обыкновенной температуре медленно, а при 0° довольно скоро выделяются мелкие игольчатые кристаллы. В эфире, алкоголе, бензоле и бензине она растворяется очень мало. При перегонке с водой улетучивается очень трудно. Эти свойства не согласуются с утверждением Аскана, что кислоту очень трудно получить в безводном состоянии.

Предельность гептанафтеновой кислоты видна из того, что в хлороформенном растворе она окрашивается малейшими следами брома. Но слабый раствор хамелеона (1 : 1000) на щелочной ее раствор действует настолько быстро, что разницу в скорости реакции с бензолеиновой кислотой можно точно уловить, только производя реакции одновременно с обеими кислотами. При значительном количестве кислоты окраска с крепкими растворами хамелеона остается вначале лишь несколько секунд, но затем обесцвечивание идет, постепенно замедляясь.

Хотя можно было ожидать, что при условиях образования кислоты шестиуглеродное кольцо не нарушено, но было весьма важно доказать это, например получив из гептанафтеновой кислоты обратно кислоту бензойную или вообще какое-либо ароматическое производное. С этой целью мы испытали способ, недавно удачно примененный Брюлем для перевода одного нафтенового производного в ароматическое, а именно, ментола в цимол. Около грамма гептанафтеновой кислоты нагревалось с избытком безводного медного купороса в запаянной трубке при 290°. Реакция идет медленно и нагревать пришлось 40 часов. Содержимое трубки перегнано с водой, подкисленной SO_4H_2, дистиллят насыщен содой, выпарен досуха, подкислен SO_4H_2 и извлечен низкокипящим петролейным эфиром, который по испарении оставил игольчатые кристаллы.

При перекристаллизации их из воды получились длинные плоские иглы. Это была, следовательно, несомненно бензойная кислота, но количество ее образовалось столь незначительное, что только достало для определения точки плавления = 121,5°, и притом из четырех раз только один опыт был удачен. Кроме бензойной кислоты, тут образуется еще, повидимому, бензофенон, запах которого явственно слышен при выпаривании содового раствора.

Некоторые соли гептанафтеновой кислоты весьма характерны; приготовление их требует соблюдения условий получения характерных кристаллов. Во всех случаях для получения солей употреблялась чистая кислота. Все соли теряют при выпаривании часть кислоты, образуя основные соединения, для избежания чего под конец выпаривания следует понемногу прибавлять свободной кислоты.

Натровая соль при выпаривании сначала дает густую массу, высыхающую в белый порошок. Из концентрированного раствора иногда выделялось немного микроскопических игольчатых кристаллов. В кристаллах нам удалось ее получать из кислоты, насыщенной значительным избытком соды. При выпаривании до появления на поверхности раствора кристаллической пленки и медленном охлаждении раствора получились друзы игольчатых кристаллов, выветривающихся на воздухе. Когда при кристаллизации начала уже выделяться сода, остаток был выпарен досуха и извлечен алкоголем. По удалении алкоголя остаток без соды потерял способность кристаллизоваться.

Известковая соль $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Водный раствор кислоты медленно вытесняет угольную кислоту из углекислого кальция при нагревании. Удобнее приготовлять соль насыщением горячего раствора кислоты небольшим избытком чистого известкового молока. Образуется основная соль, довольно трудно растворимая в холодной воде и выделяющаяся из горячего раствора в игольчатых друзах. Для получения нейтральной соли горячий раствор осаждают угольной кислотой, кипятят некоторое время и выпаривают на водяной бане до появления кристаллической корки. При медленном охлаждении получаются пучки игольчатых кристаллов до 1,5 см

длины, совершенно прозрачные, но быстро выветривающиеся. Из холодных насыщенных растворов она выделяется тонкими шелковистыми иглами, собранными веерообразно.

1,2177 г отжатой и высушенной в течение часа на воздухе соли потеряли в течение 18 часов в эксикаторе 3 частицы воды, вся же потеря после сушки при 100° = 0,2820 г, что отвечает 23,16%. Формула требует 23,43%. 0,5426 г безводной соли, слегка пожелтевшей на поверхности, дали 0,1781 CO_3Ca, отвечающие 13,13% кальция; теория требует 13,60%.

Небольшая примесь валерьяновой кислоты, известковая соль которой растворима гораздо легче, даже после нескольких фракционных кристаллизаций изменяет несколько вид гептанафтенового кальция; получаются бородавки из мелких иголок. Определение в них кристаллизационной воды дало прежние результаты, а анализ приготовленной из них серебряной соли показал, что это была соль гептанафтеновой кислоты.

Соль бария $(C_7H_{11}O_2)_2Ba + 2^1/_2H_2O$. Приготовлена насыщением кислоты баритовой водой и удалением избытка основания угольной кислотой. Она растворима легче известковой соли и кристаллизуется из горячих или холодных растворов мелкими иголками в пучках. Теряет кристаллизационную воду уже в эксикаторе.

0,9043 г, высушенных при 100°, потеряли 0,0929 г, или 10,2%. Формула требует 10,03%. Слегка желтеющая при сушке соль растворима в воде, с небольшой мутью. 0,5257 г сухой соли дали 0,3143 г. SO_4Ba = 35,14% Ba. Требуется 35,04%.

Соль магния очень легко растворяется в воде и дурно кристаллизуется. Приготовлена насыщением окисью магния; при выпаривании она образует основную соль трудно растворимую, кристаллического сложения. При свободном испарении слегка кислого раствора выделяется по стенкам сосуда кристаллическая корка, выветривающаяся на воздухе в белые блестящие чешуйки.

Соль цинка наиболее характерна. Ее приготовляют настаиванием слабого водного раствора кислоты с тонким порошком углекислого цинка при частом взбалтывании, сначала при обыкновенной темпе-

ратуре, а затем при нагревании. Прокипятив под конец раствор, оставляют его охладиться и, отфильтровав, выпаривают до образования значительного количества мелких кристаллов и оставляют раствор кристаллизоваться под серной кислотой, причем выделившиеся вначале кристаллы снова растворяются. Из холодных растворов получаются тонкие блестящие чешуйки и отчасти плоские иглы. Соль гораздо более растворима в холодной воде; насыщенный при обыкновенной температуре раствор при нагревании превращается в жидкую кашицу мелких игольчатых кристаллов; они выделяются при нагревании даже очень слабых растворов.

Соль кадмия приготовляется, как предыдущая. Она в горячей воде более растворима, чем цинковая. Из холодных растворов кристаллизуется в неправильных тонких чешуйках и отчасти в микроскопических иголочках. В сухом виде похожа на цинковую.

Свинцовая соль. Растворимые соли гептанафтеновой кислоты дают обильный белый творожистый осадок с уксуснокислым свинцом. Соль получена насыщением слабого раствора кислоты кипячением с углекислым свинцом. Она очень трудно растворима в холодной и немного легче в горячей воде. При свободном испарении раствора получается в мелких иглах. При выпаривании образуется пленка тягучая, как пластырь, которая при охлаждении и помешивании превращается в игольчатые кристаллы.

С медным купоросом прибавление растворимой гептанафтеновой соли вызывает образование зеленого осадка, который при кипячении переходит в светлозеленый, повидимому отчасти растворяясь. С раствором сулемы осадка не получается, но при кипячении выделяется обильная муть.

Серебряная соль образует белый осадок, очень мало растворимый в холодной воде и несколько более в кипящей, если взята свежеосажденная соль. Из горячих растворов выделяется в дендритах. Лучше образованными кристаллы получаются при выпаривании раствора на водяной бане, но всегда значительно почерневшими, между тем как сухая соль весьма мало чувствительна к свету и немного буреет только при 100°. Высушенная при 100° соль дала

при анализе результаты, вполне отвечающие гептанафтеновой кислоте.

0,384 г дали CO_2 — 0,4965, H_2O — 0,1629, Ag — 0,176 г (I). Соль другого приготовления: 0,2247 г дали CO_2 — 0,2918, H_2O — 0,0993 (II).

	Гептанафтеновое серебро	Найдено: I	II	Бензолеиновое серебро
C	34,74%	35,27%	35,31%	36,05%
H	4,68	4,71	4,90	3,86
Ag	45,95	45,83	—	46,35

Метильный эфир получен нагреванием серебряной соли с иодистым метилом и абсолютным эфиром в запаянной трубке при 100°, 48 часов. При фракционировании с дефлегматором почти все перегонялось 181—184°. Эфир представляет жидкость легче воды с запахом эфиров высших жирных кислот, но очень резким и сильно пристающим к рукам. Он кипит 181—183° (термометр в парах) при $B = 750$ мм, $D\frac{0°}{0°} = 1,0431$, $D\frac{20°}{0°} = 0,9864$.

Амид, приготовленный нагреванием метильного эфира с насыщенным при 0° водным аммиаком в запаянных трубках при 100° 24 часа, получается иногда большими белыми пластинками, состоящими из налегающих друг на друга косых четырехсторонних мелких пластинок, или же в виде чешуек. Амид легко растворим в спирте, но трудно в холодной воде.

Из горячих водных растворов получаются мелкие четырехсторонние, немного косые пластинки, принимающие разнообразные формы и группировки или блестящих чешуек, или коротких четырехсторонних иголок, или более длинных игл, шероховатых, образованных из мелких, налегающих одна на другую пластинок. Повидимому, в связи с изменчивостью формы меняется несколько и точка плавления амида, варьируя от 185 до 188°, но большею частью кристаллы плавятся при 185—186°. Из холодных растворов получаются прямоугольные, почти квадратные пластинки.

Я не считал необходимым анализировать оба последние продукта, так как они были получены из анализированной серебряной соли и состав их не подлежал сомнению.

Выше мы сказали, что рядом с гексагидрокислотой получается и тетрагидрокислота. На присутствие ее указывает реакция с хамелеоном, а также еще следующее: если извлечь эфиром бумагу, в которой отжималась гептанафтеновая кислота, то можно получить значительное количество кислот, перегоняющихся при фракционировке в тех же интервалах, как и сырой продукт редукции. При охлаждении до —10 или —15° дистиллят застывает сполна и только отчасти переходит в кристаллы. При отжимании на сильном морозе получаются кристаллы, но бо́льшая часть их плавится уже немного выше 0°. Эта часть кислоты обесцвечивает значительное количество хамелеона. Она содержит еще много гексагидрокислоты, которую можно получить, окисляя щелочной раствор хамелеоном до тех пор, пока обесцвечивание начнет значительно замедляться. Отфильтровав от бурого осадка и разложив серной кислотой, извлекают легким петролейным эфиром и фракционируют. Фракция 228—240° при охлаждении дает значительное количество гептанафтеновой кислоты.

Чтобы ознакомиться со свойствами бензолеиновых (тетрагидробензойных) кислот, была произведена редукция бензойной кислоты при условиях, описанных Асканом. Мне интересно было также определить, не образуется ли при этих условиях и гексагидрокислота. При этих опытах легко было убедиться, что редукция происходит гораздо медленнее, чем это описывает Аскан. Даже после трехдневного действия амальгамы значительная часть бензойной кислоты остается не измененной, чем и объясняются результаты, полученные Асканом, который предполагал, что в его сыром маслообразном продукте содержатся только следы бензойной кислоты. Она находится здесь растворенною в тетрагидрокислотах. Для отделения ее я употребил способ, описанный выше. При перегонке с дефлегматором таким образом полученного продукта, температура быстро установилась на 237° и более половины перешло до 238°. Остальная часть перегналась 238—241° при $B = 750$ мм. Продукт представлял довольно густую жидкость с запахом валерьяновой кислоты. Оба дистиллята не кристаллизуются при — 15°; на морозе при —40°

загустели, как терпентин, и после внесения небольшого количества низкоплавких кристаллов кислоты, приготовленной действием натрия, в главной порции образовалось довольно много бородавчатых агрегатов, которые при повышении температуры до —15° оставили лишь небольшое количество игольчатых кристаллов, растаявших далее при —12°. Из обоих дистиллятов получаются кристаллические соединения с бромом. Главная фракция, где должна была находиться гептанафтеновая кислота, вероятно если и содержала ее, то в незначительном количестве. Эта фракция должна содержать Δ_1= бензолеиновую кислоту Аскана *, которой он дает точку плавления +8° и температуру кипения 235—236° (B = 718 мм). Но вместе с ней находится еще другая кислота, не застывающая и кипящая, вероятно, около 243°. Кислоты эти находятся очевидно и в моем дистилляте 228—240° и преимущественно кислота Δ_1.

Хотя для русских химиков, знакомых с протоколами съезда в Петербурге, известно, что, начав исследование с гидрогенизацией бензойной кислоты за два года до начала работы Аскана, я имею полное право не стесняться его работами, но я остановился в исследовании тетрагидрокислот и охотно предоставляю г. Аскану окончание его работы**. При этом было бы также желательно устранить некоторые довольно существенные разногласия в цифровых результатах, относящихся к физическим свойствам некоторых веществ, исследованных нами обоими. Разницу в точке кипения гексагидрокислоты на 10° (224° А<скан>) Аскан объяснил*** тем, что она раньше была дана мне без поправки (!), хотя он приводил барометрическое давление. Но почти такая же разница оказывается и в точках кипения метильного эфира. Аскан наблюдал ее при 175—176°,

---

* О. Аскан, Ber., 1891, *24*, 2619.

** Прибавлю еще, что как из личных разговоров на съезде, так и из письма моего после напечатания его работы с кислотой $C_7H_{12}O_2$ из нефти, г. Аскан был знаком не только с моей работой, но ему сообщены были мною существенные отличия гидрокислоты; от него же я не слыхал, чтобы он занимался гидрогенизацией бензойной кислоты.

*** О. Аскан, Ber., 1892, *25*, 887.

и приводимое при этом барометрическое давление 716 мм, обыкновенно мало влияющее на поправку, опять заставляет думать, что температура кипения дана им с поправкой. Разница в удельном весе на 0,03 (1,014 $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ А<скан>) тоже слишком велика для погрешности определения и настолько значительна, что вызывает подозрение об изомерии. Точка плавления амида 184° мало разнится от найденной нами, а меньшее количество кристаллизационной воды в известковой соли, вероятно, объясняется тем, что г. Аскан имел отчасти выветрившуюся соль. С описанной мною кислотой должна быть изомерна жидкая кислота, с точкой кипения 215—217° и уд. в. 0,9502 при $\frac{18,4^\circ}{18,4^\circ}$, полученная Асканом из кавказской нефти*. Амид ее плавится 123,5°, а метильный эфир кипит 165,5—167,5°. С последней кислотой сходна метилпентаметиленкарбоновая кислота Перкина и Кольмана**, имеющая уд. в. = 1,02054 при $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ и кипящая при 219°. Доказательство тождества обеих кислот и вообще разъяснение строения нефтяной кислоты имело бы чрезвычайно важное значение. Оно указало бы или на присутствие в нефти соединений с различными углеродными ядрами, или же привело бы к новым соединениям, которые не предвидит современная теория. Впрочем, Аскан еще сомневается в верности своих наблюдений для нефтяной кислоты ***.

Вместо гексагидробензойной я предпочел назвать описанную кислоту *гептанафтеновой*, дабы указать соотношение ее к нафтенам и положение в ряду других ее аналогов. Общее название *нафтеновых* я сохраняю за кислотами, которые происходят от нафтенового ядра C_6H_{12}, и по принципам номенклатуры, изложенным в моей статье «Нафтены в общей системе органических соединений», рациональным названием кислоты $C_6H_{11}CO_2H$ должно быть: *нафтенкарбоновая*.

---

* O. Ackan, Ber., 1890, *23*, 870.

** W. H. Perkin (jr.), H. G. Colman, Ber., 1888, *21*, 741

*** O. Ackan, Ber., 1891, *24*, 2618.

В дополнение к первой, несомненной, нафтенкарбоновой кислоте мы можем сообщить, что гомологи бензойной кислоты гидрогенизируются еще легче.

Употребляя как растворитель амильный или октильный алкоголь, г. Серебряков редуцировал с успехом паратолуиловую кислоту. Полученная им *октонафтеновая*, или *параметилнафтенкарбоновая*, кислота кристаллична. Она плавится около 106° и перегонялась при 243—247°, без поправки.

Тем же способом из ортотолуиловой кислоты г. Зернов получил *ортометилнафтенкарбоновую* кислоту, плавящуюся около 52° и кипящую около 237—239°. Мы имеем в виду применить гидрогенизацию и к другим гомологам бензойной кислоты, а также к фенолам.

Считаю приятным долгом выразить здесь мою искреннюю благодарность гг. Павлову и Лаврову за их усердное и искусное содействие при первоначальной разработке метода, потребовавшего много внимания и труда.

С. Дмитриевское, 10 августа 1892 г.

В недавно вышедшей книжке Liebig's Ann., 1892, *271*, 231, публикована подробная работа Аскана с гидробензойными кислотами. Хотя в ней для температуры кипения и удельного веса метильного эфира гексагидробензойной кислоты сообщаются величины, несколько отличные от тех, которые даны были ранее этим химиком, но они все еще существенно отличаются от найденных нами, в особенности для удельного веса. По Аскану, эфир кипит при 179—180° и имеет удельный вес при $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ = 1,0138. Так как мы брали для приготовления эфира чистую серебряную соль нашей кислоты, то затрудняемся дать определенное объяснение этой разницы. Можно думать, что препарат Аскана не был вполне свободен от метильного алкоголя, служившего для его приготовления. Впрочем, и точка кипения самой кислоты указана Асканом на 2° ниже действительной.

Что касается до тетрагидрокислот, то утверждение Аскана, что при редукции амальгамой образуется только одна такая кислота,

не находит себе подтверждения в выше приведенных наблюдениях над температурой кипения и замерзанием первоначального продукта, доказывающих, что он представляет несомненную смесь, если только на разницу в результатах не влияют ближе не определенные, незначительные изменения условий получения. Следует заметить, что наш продукт был во всяком случае чище, чем у Аскана, потому что был освобожден от бензойной кислоты. Что Аскан не имел чистой кислоты Δ_2, доказывает приводимый им анализ, давший углерода менее на 0,85% против теории.

Весьма интересно, приводимое Асканом как характерное, свойство тетрагидрокислоты окисляться на воздухе в бензойную кислоту. К сожалению, из описания работы не видно, проверены ли эти наблюдения над веществом совершенно свободным от бензойной кислоты, или же они относятся к первоначальному продукту, который, как выше указано, содержит значительное количество бензойной кислоты. Мы не получили с нашим препаратом никаких кристаллов, хотя он оставался на воздухе не 24 часа, как у Аскана, а 48 часов, и до того кислота сохранялась продолжительное время в колбочке с простой пробкой. Вероятно от окисления препарат со временем становился только значительно гуще. Точно так же непонятно, каким образом могла образоваться бензойная кислота и при редукции тетрагидрокислоты нагреванием с иодистоводородной кислотой в гексагидробензойную. Не составляет ли бензойная кислота и здесь результат опыта с нечистым препаратом.

Москва, 5 сентября.



ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЕРОНА[1]

Журнал Русского физико-химического общества,
1893, *25*, 364—378, 547—564

Часть первая

В 1880 г. я описал вместе с Гр. Крестовниковым[2] кислоту $C_6H_8O_4$, тетрилендикарбоновую, которую мы рассматривали как производное предельного с замкнутой цепью углеводорода C_4H_8. В то время было весьма распространено мнение, утверждавшее, на основании различных спекулятивных соображений, что существование замкнутой углеродной группировки возможно только для частиц с шестиуглеродным ядром. Мнение это не имело за себя никаких экспериментальных данных, и единственным основанием для него было то, что все тогда известные вещества, для которых принималась циклическая группировка, связывались так или иначе с бензолом. Тетрилендикарбоновая кислота, обладающая всеми свойствами предельной частицы, являлась, таким образом, первым соединением, противоречащим предвзятому мнению. Явившиеся затем спустя несколько лет синтезы Перкина младшего, подтвердив существование четырехуглеродных колец, указали в то же время на возможность существования также колец трех- и пятиуглеродных. Тогда предстояло решить вопрос, может ли существовать замкнутая группировка для семи углеродных атомов? Вот почему мы начали исследование производных суберона, для которого мы считали семичленное кольцо наиболее вероятным. Предстояло сначала хотя несколько облегчить те практические затруднения, которые стояли

на пути в виде весьма высокой цены первоначального материала (пробковой кислоты) и незначительных выходов продукта.

История. Суберон был получен Буссенго * в 1836 г. при сухой перегонке субериновой кислоты с известью в виде сильно пахучей жидкости, кипящей при 176° и не застывающей при —12°. Окисляя этот продукт азотной кислотой, Буссенго думал, что он получил обратно субериновую кислоту. Это неточное наблюдение заставило его принять для нового соединения неправильную формулу $C_8H_{14}O$, хотя анализ ближе подходил к $C_7H_{12}O$, и назвать его *водородистым суберилом* по аналогии с бензойным альдегидом, который Либихом и Велером был назван незадолго до того водородистым бензоилом. Пять лет спустя Тилли ** принимает для вещества Буссенго ту же формулу, но указывает, что при окислении, кроме пробковой кислоты, из него получается еще в значительном количестве другая кислота. Совершенно правильное объяснение этой реакции было дано гораздо позднее Жераром ***, выразившим ее уравнением $C_8H_{14}O_4 = C_7H_{12}O + CO_2 + H_2O$. Название *суберона* было в первый раз дано тоже Жераром, который, очевидно, желал указать этим на аналогию его с кетонами.

В таком положении оставались сведения об этом теле почти в течение сорока лет, до работы Шпигеля. В этот промежуток времени появились только две небольшие заметки Даля и Шорлеммера ****, подтвердившие формулу, предложенную Жераром, и показавшие, что при окислении азотной кислотой суберон переходит не в пробковую кислоту, а в α-пимелиновую. В 1881 г. Даль и Шорлеммер сообщили интересные результаты исследований Шпигеля*****, несомненно доказавшие, во-первых, кетонный характер суберона, а во-вторых, что частица его образована замкнутым кольцом. Действуя на суберон синильной кислотой в момент выделения,

* J. B. Boussingault. Ann., 1836, *19*, 308.

** T. G. Tilley, Ann., 1841, *39*, 167.

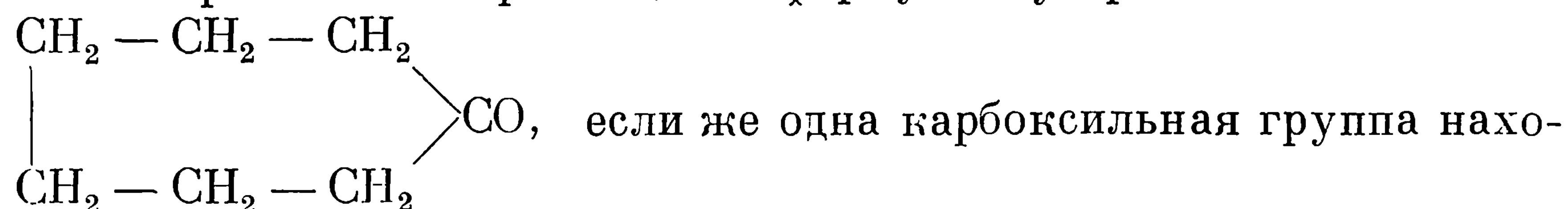
*** Ch. Gerhardt, Traité de chimie organique, Paris, v. II, 1854, p. 731.

**** C. Schorlemmer, R. S. Dale, Ber., 1874, *7*, 806.

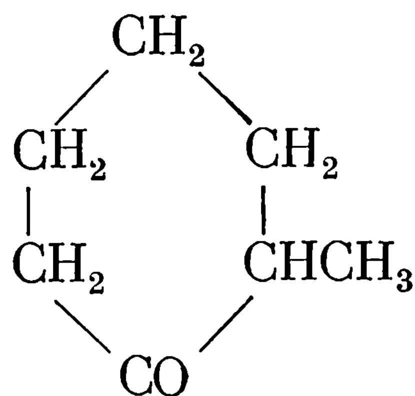
***** A. Spiegel, Ann., 1882, *211*, 117.

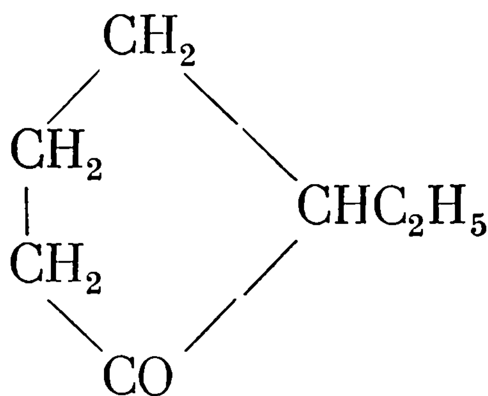
Шпигель получил жидкий циангидрин, а из него кристаллическую кислоту $C_7H_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$, *оксисубераповую*, которая при нагревании с соляной кислотой дает жидкую *хлоросубераповую* кислоту $C_7H_{12}ClCO_2H$, переходящую со спиртовой щелочью в непредельную *суберен-карбоновую* кислоту $C_7H_{11}CO_2H$. Последняя соединяется с бромом в кристаллический продукт, а с амальгамой натрия дает $C_7H_{13}CO_2H$— *суберан-карбоновую* кислоту, похожую на жирные кислоты, но ближе не исследованную. При окислении азотной кислотой она дает кристаллическую двуосновную кислоту, плавящуюся около 100°. Состав ее не определен.

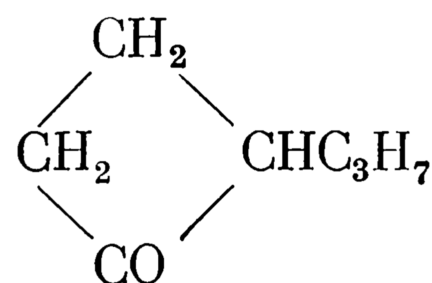
Строение всех этих соединений определяется строением суберона. Даль и Шорлеммер полагают, что если субериновая кислота имеет нормальное строение, то формула суберона должна быть



если же одна карбоксильная группа находится во вторичном положении, то возможны следующие три формулы:







Сначала они принимали первую формулу *, но впоследствии они думали, что каждая из этих формул может одинаково легко объяснить переход в нормальную пимелиновую кислоту, но первая «кажется невероятной, потому что новейшие исследования говорят за то, что замкнутую цепь могут образовать не более как 6 атомов углерода» **.

---

* C. Schorlemmer, R. S. Dale, Ber.. 1874, 7, 808.

** R. S. Dale, C. Schorlemmer, Ann , 1879, *199*, 148.

Приготовление суберона. Пробковая кислота, служившая мне материалом, приготовлялась сначала мною, но впоследствии получалась с различных фабрик и употреблялась в работу не иначе, как совершенно чистой. Всего переработано более 2 кг кислоты. Так как при получении суберона с помощью извести образуется очень много побочных продуктов, то ввиду высокой цены пробковой кислоты * весьма важно было достигнуть возможно лучших выходов этого дорогого продукта.

Первоначально была испытана свинцовая соль пробковой кислоты, предполагая, что сухая перегонка ее пойдет гораздо чище, вследствие большей легкости, с которой достигалось прогревание во всей массе соли. Опыт не подтвердил этих ожиданий. Свинцовая соль, приготовленная осаждением суберинового аммония избытком свинцового сахара и высушенная при 120°, подвергалась сухой перегонке так же, как это будет сказано ниже. Сырой продукт получается чище, с меньшим содержанием высококипящих веществ, но в меньшем количестве (8% вместе с водой) и с несравненно меньшим содержанием суберона, а именно 2—3%. Газообразных продуктов, в особенности поглощаемых бромом, образуется тоже меньше. В растворе остается совершенно черный рыхлый порошок, в горячем состоянии воспламеняющийся в прикосновении с воздухом и истлевающий в окись свинца, содержащую шарики свинца. Опыт показал, что при перегонке известковой соли употребление готовой соли не представляет никаких преимуществ. Но прежние экспериментаторы не указывают относительных количеств кислоты и извести, что, однако, влияет на результаты, равно как и другие условия перегонки. После испытания различных видоизменений мы остановились на следующем способе. На 100 г чистой кислоты берется 75 г сухого порошка свежепогашенной извести. Вещества тщательно смешиваются в ступке и затем смачиваются небольшим количеством воды. Сначала сильно загустевшая масса становится при размеши-

* Теперь пробковая кислота стоит 100 г 30 марок, а в начале нашей работы она стоила 50 марок, и 1 г суберона обходился около 5 марок.

вании жиже, вследствие выделившейся при реакции воды. Отношение извести, принимая во внимание содержащуюся в ней влажность, составит около $^1/_2 Ca(OH)_2$ на 1 $C_8H_{14}O_4Ca$.— Перегонка велась небольшими порциями из реторточек тугоплавкого стекла, вместимостью не более 125 куб. см. Нижняя часть реторты до половины обмазывалась каолином и наполнялась не более $^2/_3$ ее вместимости, и конец ее соединялся с хорошо охлаждаемым спиральным холодильником. Из охлажденного приемника газы обыкновенно отводились еще для поглощения их бромом. Когда перегонка началась, жар постепенно усиливают, и под конец нагревание ведется без сетки, на голом огне. Быстрота перегонки должна быть умеренная: час или полтора для каждой порции. Продукты перегонки состоят из бурой жидкости, воды и газов, частью поглощаемых бромом; в реторте остаток сильно обуглен. Количество маслообразного продукта перегонки, промытого щелочью и высушенного, варьирует в пределах от 40 до 43% от кислоты; удельный вес его — 0,935 при $\frac{20°}{20°}$.

Вот как распределяются различные дистилляты после многократных перегонок с дефлегматором продукта, полученного перегонкой 1155 г пробковой кислоты: до 130°— 2,4%; 130—172°— 2,7%; 172—176,5°—2,6%; 176,5—177,5°—17,5%; 179,5—191°—0,7%; 191—250°—1,0%; остаток до 42% составляют продукты, кипящие выше 250°, и потерю. Выход чистого суберона —17%. При несколько более быстрой перегонке 800 г кислоты получено 18%. Предполагая благоприятно повлиять на выходы, увеличив теплопроводность смеси, к ней прибавляли значительное количество медных опилок. Дистиллят получился с тем же удельным весом, но в количестве 37% и суберона $14^0/_0$.

Суберон, полученный этим путем, есть жидкость слабожелтого цвета, с запахом мятным, не совсем чистым. Он кипит при 178—179° (термометр в парах) при $B = 750$ мм. Удельный вес его — 0,949 $(\frac{15°}{15°})$. Даль и Шорлеммер дают температуру кипения 179—181°. Растворяясь легко в других растворителях, он почти нерастворим

в воде, но сам притягивает влажность. Анализ его дал следующее: 0,293 г вещества дали 0,8058 CO_2 и 0,2879 H_2O. Это отвечает С — 75,00%; Н —10,90%. Для формулы $C_7H_{12}O$ требуется С — 75,00%, Н —10,71%. Однако, несмотря на самую тщательную фракционировку, суберон содержит в себе некоторые примеси, но в таком ничтожном количестве, что они не влияют ни на его состав, ни на температуру кипения, а лишь на его запах и цвет. Часть этих примесей имеет, вероятно, алкогольный характер, потому что сплавленный хлористый кальций при продолжительном соприкосновении дает небольшую муть. Совершенно чистый суберон был выделен нами впоследствии из чистого, кристаллического субероксима кипячением его с слабой серной кислотой и отгонкой с парами воды. Этот препарат был бесцветен и имел чистый, напоминающий мятный, запах без примеси пригорелых продуктов. Он кипел при 178,5°, $B = 742$ мм. Удельный вес его — 0,9685 при $\frac{0°}{0°}$. Со временем цвет становится желтоватым. Чистый суберон окрашивается тотчас же от паров брома, но препарат, очищенный лишь тщательной фракционировкой, присоединяет небольшое количество брома. Количество это увеличивается для менее чистых препаратов. Вероятно, этим объясняется наблюдение Ладенбурга *, полагавшего, что он получил бромид суберона, который при перегонке с едким кали дал снова суберон.

Суберон легко реагирует с пятихлористым фосфором, даже при охлаждении. Чтобы умерить реакцию, хлористый фосфор прибавлялся к суберону, разбавленному равным объемом хлорокиси фосфора. Полученное после разложения льдом тяжелое масло после фильтрования и сушки хлористым кальцием содержало только 31,10% Cl, между тем как $C_7H_{12}Cl_2$ должен содержать 42,51%. Реакция повторена с 10 г суберона, оставленного с избытком PCl_5 на 24 часа. Затем смесь приливалась понемногу к толченому льду, и все перегонялось с водяным паром. Высушенное масло содержало

---

* A. Ladenburg, Ber., 1881, *14*, 2406.

29,28% Cl, что довольно близко подходит к $C_7H_{11}Cl$, содержащему 27,2% Cl. Но продукт гораздо более нечист, чем это может показаться по анализу. При перегонке его с дефлегматором только половина перешла в пределах 170—185°, отчасти разлагаясь, и затем температура возвышается до 205°. Дистиллят 195—205° содержал 36,38% Cl. После новой фракционировки низкокипящей части получился хлорид $C_7H_{11}Cl$, с небольшой примесью углеводорода. Он кипит около 171° и содержит 25,08% Cl. При 100° он трудно изменяется алкогольным раствором едкого кали, но при 200° получается продукт, не содержащий хлора и легко окисляющийся на воздухе. Мы сообщаем эти предварительные результаты лишь ввиду того особого интереса, который должен иметь углеводород C_7H_{10}, полученный из суберона.

Суберильный алкоголь. Даль и Шорлеммер упоминают кратко, что суберон не восстанавливается в соответствующий алкоголь, не говоря об испытанных ими способах. Нам удалось легко получить этот алкоголь, применяя метод, указанный Вышнеградским. К 10 частям суберона, растворенного в 40 частях безводного спирта, прибавлялось постепенно при кипении 20 частей натрия. Под конец, когда появляется кристаллический алкоголят, прибавляется понемногу еще спирту до полного растворения натрия. Затем спирт отгонялся из масляной бани, температура которой не превышала 160°, остаток разбавлялся водой, маслообразный продукт отделялся, а водная жидкость, после нейтрализации отчасти слабой серной кислотой, извлекалась эфиром. Вытяжка вместе с маслом промывалась подкисленной водой и после сушки сплавленным поташом перегонялась. После отгонки эфира собиралась часть, переходившая до 190° и немного при 190—210°. При последующих фракционировках с дефлегматором главная порция переходила при 183—186°, остальные же перегоны были незначительны.

Чистый алкоголь кипит под давлением в 755 мм * при 184—185°

* В кратком сообщении, помещенном в Comptes rendus, давление ошибочно указано в 741 мм.

с поправкой. Это бесцветная маслообразная жидкость; уд. в. $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ = =0,9595, в воде не растворяется, но легко в алкоголе. Запах его совершенно отличен от суберона и весьма характерный, напоминающий запах грибов и плесени; вкус его горький, жгучий.

0,3385 г дали CO_2— 0,9106 г, H_2O— 0,3816 г.

	что отвечает:	требуется:
C	— 73,36%	73,68%
H	— 12,55	12,28

Для избежания созвучия с ацетилом, сукцинилом и т. п. названиями кислотных радикалов, вместо суберонильного, как я это делал в кратких сообщениях, удобнее назвать алкоголь *суберильным*. По несомненной аналогии его с ментолом и борнеолом можно его назвать и *суберолом*. Выходы алкоголя далеко не удовлетворительны и не достигают даже 50% относительно редуцированного суберона.

При смешении с достаточным количеством дымящей соляной кислоты суберол растворяется. При нагревании смесь мутится, выделяя хлорид. Для приготовления его 5 г чистого алкоголя растворено понемногу при охлаждении в равном объеме хлороокиси фосфора. Происходило сильное разогревание. Затем прибавлено 9 г PCl_5 и оставлено на сутки. Полученное при разложении смеси льдом масло при перегонке отчасти разлагалось с выделением соляной кислоты. Сверх того, продукт оказался содержащим еще эфиры фосфорной кислоты, почему потребовалась многократная фракционированная перегонка, давшая *хлористый суберил* $C_7H_{13}Cl$ с температурой кипения 173—175° при B = 746 мм и погружении всего термометра в пары. Хотя два анализа дали недостаток около 1% хлора (25,67 и 25,39% вместо 26,90%) и указывали на присутствие углеводорода C_7H_{12}, происшедшего от распадения хлорида, но мы приведем тем не менее удельный вес, оказавшийся очень высоким, а именно $D\frac{0}{0} = 1{,}0133$; $D\frac{20}{0} = 0{,}9957$, между тем как гептанафтилхлорид имеет $D\frac{0}{0} = 0{,}9769$; $D\frac{20}{0} = 0{,}9589$. *Хлористый*

суберил при обыкновенной температуре легче воды и по запаху напоминает хлориды нафтенов.

Избранный способ приготовления хлорида следует считать неудачным, потому что одновременно здесь образуются еще, как сказано, фосфорные эфиры, присутствие которых доказано в выше кипящих продуктах. Повидимому, удобнее применять нагревание с соляной кислотой. Полученный таким образом в малом количестве хлорид кипел около 175° и после первой перегонки показал содержание 25,4% Cl.

Иодистый суберил получается также легко при смешении алкоголя с дымящей иодистоводородной кислотой, пропускании газообразной кислоты до полного растворения смеси и нагревании на водяной бане в течение часов 3-х. Выделенное водой масло после обычной промывки и сушки имело уд. в. $D\frac{15^\circ}{15^\circ} = 1{,}572$ и запахом напоминало иодистые нафтилы. При сохранении оно краснеет и при перегонке разлагается.

Кроме легкой способности образо⟨вы⟩вать соответствующие галоидные производные при непосредственном действии кислот, алкогольная натура продукта восстановления суберона доказывается еще легкостью образования *уретана*. После смешения алкоголя с карбонилом жидкость, через некоторое время, застывает в игольчато-кристаллическую массу. Карбонил брался в таком избытке, чтобы после образования кристаллов оставался слабый запах свободного карбонила, который затем уничтожался прибавкой двух-трех капель алкоголя. Отжатое и перекристаллизованное несколько раз из 98% спирта вещество получается в мелких белых иглах, собранных пучками. Они плавятся при 85°. В воде уретан не растворяется, но легко в крепком алкоголе и эфире. Определение азота по способу Кьельдаля дало следующее: 0,3651 г вещества дали 0,021006 N, что отвечает 5,75%; $CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_7H_{13}\end{matrix}$ содержит N — 6,00%.

В то время как мы производили эти работы, азотистых производных полиметиленовых углеводородов известно было очень мало,

а между тем они имеют несомненный интерес для разъяснения степени родства их с природными алкалоидами. Негели в своей работе над оксимами * кратко упоминает о субероксиме, для получения которого он располагал только 0,5 г суберона. Я вновь получил это вещество, и некоторые свойства его оказались иными, чем описывает Негели.

Субероксим приготовлялся сначала по рецепту Негели, но потом, изменяя различным образом условия реакции, мы остановились на следующем приеме, дающем в короткое время теоретические количества. 50 г суберона и 35 г хлористоводородного гидроксиламина разбавляются 80% спиртом в количестве, необходимом для растворения соли и, после прибавления 40 г сухого порошка соды, смесь кипятится на водяной бане 5—7 часов. Или берется абсолютный спирт в двойном весовом количестве против суберона и вода прибавляется по каплям до полного растворения соли гидроксиламина, затем вводится сода и смесь кипятится. В первом случае получается раствор несколько бурый, во втором же — бесцветный. По окончании реакции прибавляют воды до растворения хлористого натрия, всплывший слой оксима с прибавлением равного объема петролейного эфира (т. к. до 40°) сушится сплавленным поташом и перегоняется. На высушивание должно обращать особое внимание, так как присутствие воды способствует разложению оксима на суберон и аммиак. Первую перегонку следует вести под уменьшенным давлением, хотя можно фракционировать и при обыкновенном давлении; в последнем случае является несколько большая потеря, вследствие разложения. Во всяком случае перегонку лучше остановить, когда дистиллят начинает краснеть, если желают получить более чистый продукт. Спирт после реакции может быть предварительно отогнан. Но опыт показал, что в этом нет особенной надобности, так как по разведении водой продукта реакции в водной жидкости остаются лишь следы оксима. Отогнанный спирт не содержит суберона, но мутится с водой от

* E. Nägeli, Ber., 1883, *16*, 497.

присутствия примесей с дегтярным запахом, содержавшихся в ничтожном количестве в субероне.

При перегонке оксима при давлении 419 мм бо́льшая часть перегонялась при 219°. При фракционировке при давлении 751 мм главная часть перегонялась при 228—230° и оставалась жидкой при обыкновенной температуре.

Анализ ее дал следующие результаты:

I. 0,3226 г	дали 0,04047 г NH_3,	что отвечает	10,33%	}	$C_7H_{13}NO$ содержит
II. 0,2930 »	» 0,0373 » NH_3	» »	10,48%	}	11,02% N

Дальнейшие исследования показали, что субероксим представляет бесцветное кристаллическое вещество с запахом, сильно напоминающим ментоксим, т. е. камфорным, но с особым оттенком. Из расплавленного состояния при медленном охлаждении получаются довольно крупные четырехсторонние призмы, плавящиеся при 23,3° и застывающие при 23,1°, если часть кристаллов осталась нерасплавленной, но вполне расплавленный остается жидким при +19° и начинает медленно образо⟨вы⟩вать иглы, от маленького кристаллика, причем температура всей массы повышается до 23°. Определение температуры плавления производилось в широкой пробирке при погружении термометра в вещество, взятое в количестве не менее 5 г. Весьма небольшое количество влажности или других примесей значительно понижает температуру плавления, так что препарат становится жидким при обыкновенной температуре, если он сохраняется не в запаянной трубке. В описанном виде оксим получен из дистиллята 227—230°, отжатого в прессе, сначала на морозе, потом при комнатной температуре и снова перегнанного. Чистый субероксим кипит при 230° при $B = 751$ мм, но под конец перегонки отчасти разлагается с повышением температуры кипения и с побурением. Уд. в. — 1,0228 при $\frac{20°}{20°}$. В воде нерастворим, но притягивает на воздухе влажность и расплывается; легко растворяется в алкоголе и эфире и в петролейном эфире. При испарении последнего раствора на воздухе получается густая жидкость, застывающая в эксикаторе в призмы до 2 см длины и 3 мм толщины.

Из раствора в щелочах петролейный эфир извлекает часть оксима, но соединения с кислотами более прочны.

Хлористоводородная соль была приготовлена пропусканием сухого хлористого водорода в раствор оксима в сухом петролейном эфире в виде белого порошка, легко растворимого в воде, с некоторым разложением; в алкоголе растворима чрезвычайно легко, в эфире же очень трудно, но эфир осаждает алкогольные растворы только при очень малых количествах спирта и то лишь при охлаждении. Совершенно чистая и сухая соль в капилляре начинает буреть при 140° и плавится при 148°; если же нагревание вести более быстро, то плавление наступает при 145° без побурения, но с выделением пузырьков газа. Очень интересное явление наблюдается при разложении соли. Она нагревалась в пробирке с погруженным в нее термометром. При 120° началось заметное плавление, и затем сразу наступило разложение; вещество как бы закипело, и температура вдруг поднялась до 200° с выделением кислых паров. В оставшейся бурой массе не содержалось и следов оксима, в чем легко убедиться, обрабатывая ее содой и извлекая петролейным эфиром, который с сухой соляной кислотой не дал вновь хлористоводородной соли.

В кристаллическом виде хлористоводородный субероксим можно получить в виде мелких бесцветных призм, растворяя его при нагревании в смеси очень малого количества спирта с большим количеством эфира и охлаждая затем до —18°. При свободном испарении спиртовых растворов иногда получаются очень крупные ромбические пластинки. При кипячении с водой отгоняется чистый водный суберон. Этим путем и был получен вышеописанный чистый суберон.

Пользуясь различным отношением к растворителям, оказалось возможным получить чистый суберон или его оксим из тех фракций, которые получаются при перегонке первоначального продукта и уже не разделяются при дальнейшей фракционировке.

Таким образом были превращены в оксим все дистилляты, кипевшие от 130° до 175,5° (*а*) и от 179° до 186° (*б*). По разбавлении водой слой нечистого оксима сушился поташом и отгонялся с дефлегма-

тором до 160°. Этот отгон состоял почти из одного спирта. Остаток, кипящий выше 160°, разбавлялся легким петролейным эфиром (т. к. 30—50°) и в раствор пропускалась сухая соляная кислота. Небольшое количество сильно окрашенной смолистой соли отделено сливанием, а полученная затем более чистая соль отфильтрована и промыта небольшим количеством петролейного эфира. Водный раствор хлористоводородного оксима обработан содой и выделившийся оксим снова извлечен эфиром, и вытяжка несколько раз промыта содой, пока последняя перестала окрашиваться. Из эфирного раствора, тщательно высушенного, оксим снова осаждали соляной кислотой, удаляя первые расплывшиеся части соли. Затем чистая соль разлагалась содой, извлекалась эфиром и после тщательной сушки оксим очищался фракционированной перегонкой. Таким образом получилось около 50% оксима от взятых в переработку фракций. Часть *б* отличалась тем, что загрязненная соль получалась под конец пропускания соляной кислоты.

При работе с субероксимом мы постоянно получали продукты, близкие по температуре кипения, тождественные по запаху и по растворимости в щелочах и кислотах, но резко отличавшиеся тем, что застывали только в смеси снега с солью и то лишь отчасти. Даже продукт, застывавший, повидимому, сполна при 0°, при новой перегонке выделял часть, кипевшую несколько ниже и застывавшую труднее. Это наводило на мысль, не имеем ли мы дело с двумя изомерами, близкими по точке кипения, но различными по температуре плавления, и притом кристаллический изомер, может быть, отчасти переходит в жидкий при перегонке? Если допустить, что суберон есть производное метил-нафтена, то в его оксиме может находиться асимметрический углерод, например при формуле

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CHCH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2—CH_2—CNOH \end{array}$$

и оксим должен по весьма распространенной геометрическо-химической теории существовать в двух стереоизомерных формах. Вопрос этот для разъяснения вообще формулы суберона имел такое существенное значение, что на него было обращено особое внимание.

Вопрос удалось разрешить с помощью хлористоводородной соли. Обрабатывая соляной кислотой тщательно высушенные петролейные растворы различных дистиллятов оксима, не кристаллизовавшихся даже при охлаждении, мы получали всегда соль с весьма близкими точками плавления и тождественную с той, которую дает чистый кристаллический оксим. По осаждении таким образом всего оксима в виде его хлористоводородной соли, нерастворимой в легком петролейном эфире, и отгоняя последний, мы получали в остатке суберон. Чем ниже была точка кипения оксима, тем более такая порция всегда давала суберона. Сверх того, низшие порции всегда содержали аммиак, который легко можно было открыть даже по запаху при небольшом нагревании; особенно же резко он давал себя знать в начале перегонки низких дистиллятов.

Таким образом, отсутствие изомерных оксимов поставлено вне всякого сомнения. Явление, приводившие нас в смущение, объяснилось способностью субероксима разлагаться в присутствии влажности на аммиак и суберон, который своим присутствием понижал точку плавления оксима и даже делал его совсем неспособным кристаллизоваться, даже при сильном охлаждении. Справедливость этого заключения нетрудно проверить, прибавляя к твердому оксиму в большем или меньшем количестве суберон.

Суберил амин, или *амидогептаметилен*, получается редукцией оксима. Восстановление производилось при трех различных условиях: действием натрия на спиртовой раствор оксима, действием 4% амальгамы натрия на спиртовой раствор хлористоводородного оксима и, наконец, действием амальгамы на щелочной раствор оксима. Повидимому, наилучший выход амина получается при первом и третьем способах. Но во всех сучаях более или менее значительная часть оксима распадается на аммиак и суберон, который отчасти может быть получен обратно.

При восстановлении металлическим натрием нет надобности брать непременно совершенно чистый оксим; для этого может служить продукт первой перегонки с точкой кипения от 200°. Мы пользовались почти вполне чистым веществом. Для этой цели оксим был

растворен в большом количестве безводного спирта, и к нему прибавлялся постепенно натрий в количестве, в пять раз большем против теоретического. По окончании реакции спирт отогнан с дефлегматором на водяной бане, к остатку прибавлено воды, и щелочь отогнана в соляную кислоту. По испарении кислого раствора получилась очень легко растворимая кристаллическая соль. Чтобы получить двойную соль с хлорной платиной, смесь растворов обеих солей сгущается выпариванием, и тогда при медленном охлаждении получаются оранжевые шаровидные агрегаты, состоящие из мелких пластинок. После двух перекристаллизовок цвет соли становится значительно светлее. Двойная соль легко растворима в спирте и таким образом может быть легко очищена от хлороплатината аммония. В холодной воде она растворяется тоже не особенно трудно. Из горячего раствора при быстром охлаждении получаются мелкие светложелтые неправильные листочки, под микроскопом кажущиеся бесцветными; при медленном охлаждении листочки группируются в шаровидные, рыхлые агрегаты. Сухая соль имеет желтый цвет.

0,2770 г соли дали 0,0855 г Pt, что отвечает 30,87%. $(C_7H_{13}NH_3Cl)_2PtCl_4$ содержит 30,61% Pt.

Для редукции амальгамой взят был прямо продукт действия гидроксиламина на 10 г суберона. Когда реакция образования оксима окончилась, часть алкоголя отогнана с дефлегматором, и к остатку прибавлено амальгамы вчетверо против теоретического расчета. Когда реакция замедлялась вследствие сильной щелочности жидкости, прибавлялось по временам соляной кислоты до тех пор, пока амальгама вполне прореагировала. Затем после подкисления жидкость перегонялась с прибавкой воды. Сначала отгонялся алкоголь, а затем водная жидкость с каплями суберона. Так как оксим оказался не вполне прореагировавшим, то жидкость, разбавленная снова водой кипятилась некоторое время с обратным холодильником, и водный суберон опять отгонялся, пока переходили маслянистые капли. К остатку прибавлена щелочь и отогнано в соляную кислоту. Этот кислый раствор имел мятный запах и при перегонке

давал масло, растворимое в соляной кислоте, что указывало на присутствие оксима. Поэтому раствор кипятился до исчезновения запаха, затем выпарен почти досуха и перегнан с твердым едким кали. Дистиллят с сильным аммиакальным запахом, содержащий воду, снова перегонялся с избытком свежесплавленного едкого кали после того, как при слабом кипячении из него удалена большая часть свободного аммиака. Для окончательного удаления последнего необходимо снова насытить щелочь соляной кислотой и сухую соль извлекать обычным способом безводным спиртом, повторяя эту операцию два-три раза.

При восстановлении хлористоводородного оксима 30 г соли были разделены на две колбы, и амальгама в четверном количестве прибавлялась небольшими частями при постоянном подкислении ледяной уксусной кислотой. И в этом случае реакция продолжается несколько дней; под конец выделилось много уксусного натрия. Прибавлено спирту и воды до растворения соляного осадка и крепкой соляной кислоты до тех пор, пока кислота не перестала вызывать появление дыма, и отфильтровано от поваренной соли. И в этом случае оказалась значительная часть оксима не восстановленной. Замечательно, что при отгонке водной кислой жидкости (после отгонки спирта) получилось много оксима, что можно объяснить только тем, что при кипячении с уксусной кислотой он разлагается не так легко, как с кислотой соляной. Последняя не найдена в кислом дистилляте.

После отгонки амина и очищения от нашатыря получено 9 г чистой хлористоводородной соли.

Субериламин есть бесцветная жидкость легче воды, с запахом, отчасти аммиакальным, отчасти углеводородным, вообще довольно слабым. Он кипит при 169° при $B = 751$ мм и погружении всего столба ртути в пары. Он отчасти растворим в воде и еще легче растворяет воду в себе, в особенности при охлаждении, и становится мутным от теплоты руки — свойство, общее с некоторыми жидкими алкалоидами. Он жадно притягивает атмосферную угольную кислоту, превращаясь в кристаллическую соль.

Хлористоводородный суберидамин представляет белую гигроскопичную кристаллическую массу, чрезвычайно легко растворимую в воде и спирте, но трудно в эфире. Ее можно получить в кристаллах, растворяя в смеси из небольшого количества алкоголя с большим количеством эфира. При медленном испарении получаются большие пластинчатые кристаллы. После отжатия на бумаге и растворении в очень малом количестве спирта абсолютный эфир осаждает мелкие блестящие пластинки, которые через некоторое время в жидкости превращаются в несколько крупных пластинок. Температура плавления соли не могла быть определена, потому что она в капилляре скоро начинает буреть, но при 200° остается еще ⟨не⟩расплавившейся.

Амидогептаметилен $C_7H_{13}NH_2$ во время его открытия был, если не ошибаемся, первым моноамидом предельного полиметиленового типа C_nH_{2n}.

После первых перегонок амина с едким кали остаток щелочи имеет более резкий запах, напоминающий пиридин. Эта весьма незначительная примесь придает более интенсивную окраску хлороплатинату. Присутствие ее замечалось как в том случае, когда в реакцию брался оксим, несколько побуревший от перегонки, так и при восстановлении чистой по виду хлористоводородной соли.

Москва, 8 апреля 1893 г.

Окончание

Углеводородные производные суберона. В моем кратком сообщении * о продуктах, полученных из суберона, я описал углеводород C_7H_{14}, полученный действием иодистоводородной кислоты при высокой температуре на суберильный алкоголь, т. е. на его иодюр. Так как обыкновенно принималось, что все алкоголи при таких

* В. В. Марковников, C. r., 1890, *110*, 466.

условиях дают предельный углеводород соответствующего строения, то этот углеводород был принят за предельный циклический *гептаметилен*. Хотя температура кипения 97—101° и удельный вес его были весьма близки к точке кипения и удельному весу гептанафтена или, точнее, метилнафтена, $C_6H_{11}CH_3$, но, не имея для сравнения соответствующих данных для других производных этих двух изомерных углеводородов, можно было думать, что в этих свойствах оба изомера близки между собою, подобно тому как это известно для метилпентаметилена $C_5H_9CH_3$, кипящего при 70—71°, и гексаметилена C_6H_{12}, кипящего при 69—71°[3]. Однако изучение производных нашего углеводорода заставило нас вскоре сомневаться в верности такого взгляда на его природу и привело действительно к открытию настоящего гептаметилена, указав нам в то же время на две очень интересные реакции, которые отныне являются весьма характерными для полиметиленовых производных. Обстоятельством, подавшим повод к сомнению, была весьма высокая точка кипения полученного нами впоследствии непредельного углеводорода C_7H_{12}. Как будет указано, он кипит при 114°, между тем как температура кипения всех нафтиленов обыкновенно близка к температуре кипения соответствующих нафтенов. Того же следовало ожидать и для C_7H_{14} и C_7H_{12} гептаметиленового ряда. С другой стороны, реакция брома в присутствии бромистого алюминия с нашим углеводородом дала пентабромтолуол. Это заставляло подозревать, что или бромистый алюминий изомеризирует гептаметилен в гептанафтен, или наш углеводород есть не что иное, как гептанафтен. Последний мог явиться или прямым продуктом реакции, или образоваться под изомеризующим влиянием при высокой температуре иодистого водорода. Разрешение последнего вопроса имело капитальное значение для разъяснения строения суберона. Если наш углеводород есть гептанафтен и получается без изомеризации, то суберон представляет производное гептанафтена, как это думали Даль и Шорлеммер. Решения этого вопроса нам удалось .достигнуть получением истинного гептаметилена, редуцируя иодюр при условиях, где трудно предположить изомеризацию.

Гептаметилен или суберан (циклогептаметен). Иодистый суберил очень легко восстанавливается цинком и минеральной кислотой. С этой целью цинк обрабатывается предварительно очень слабым раствором медного купороса, промывается водой и высушивается. При обливании такой медноцинковой пары иодюром, последний плотно пристает к металлу и препятствует сильному действию даже дымящей соляной кислоты. Кислота первоначально бралась, однако, слабая, в таком количестве, что она почти покрывала металл, и затем каждый день прибавлялось понемногу концентрированной кислоты. Через пять дней реакция окончилась, и легкий углеводород отогнан с водяным паром. Высушенный углеводород с дефлегматором почти сполна перегонялся между 116° и 122°, бóльшая же часть при 117°. Он имел резкий запах нафтиленов и обесцвечивал довольно значительное количество брома. После трех дефлегмаций получились почти в равных количествах порции 116—117° и 117—119°, всего 4,84 г из 15 г иодистого суберила. Так как обе порции обесцвечивали бром, то они соединены были вместе и к ним прибавлялся титрованный раствор брома в бромистом натрии. Оказалось, что смесь содержала около 16% непредельного углеводорода. Для отделения бромида углеводород отгонялся с водяным паром, пока дистиллят ⟨не⟩ стал тяжелее воды. Эта операция повторена еще раз, после чего углеводород сушился, кипятился над натрием и перегонялся с дефлегматором. Полученный продукт кипел 117—117,5° при $B = 743$ мм и при полном погружении термометра в пары.

Запах суберана совершенно чистый нафтеновый, без примеси какого-либо резкого оттенка. Парами брома он мгновенно окрашивается. Его удельный вес при $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}8253$; $\frac{20^\circ}{0^\circ} = 0{,}8094$ [4].

Если смешать несколько капель углеводорода с бромом в присутствии ничтожного количества бромистого алюминия, то реакция идет сильно, но вылитая на часовое стекло смесь не дает кристаллов (реакция Густавсона), подобно гептанафтену. Однако, как и гептанафтен, он дает кристаллический бромид, если смесь заставить реагировать более продолжительное время в запаянной трубке.

Два раза повторенный опыт дал одинаковые результаты. Если взятые вещества совершенно чисты и сухи, то при небольшом избытке брома все содержимое трубки через два-три дня превращается в кристаллическую массу с примесью небольшого количества смолистых продуктов, которые легко отмываются тяжелым бензином, оставляя белые мелкие иглы. После двух перекристаллизовок из горячего бензола получаются бесцветные иглы, которые плавятся при 283° и застывают при 271°. Если реакция шла не вполне удачно, то образуется больше смолистых продуктов, и точка плавления очищенного перекристаллизованного вещества понижается до 280—281° и даже до 278—279°. Такие кристаллы, очищенные возгонкой в пробирке, погруженной в масляную баню, нагретую несколько выше их точки плавления, давали тонкие иглы, плавившиеся при 281—282°.

Анализ этих кристаллов дал:

0,6781 г вещества дали CO_2 — 0,4317; H_2O — 0,0431.
0,1429 » » » AgBr — 0,2761.

Найдено:	Требуется для $C_6Br_5CH_3$:
C — 17,35%	C — 17,25%
H — 0,70	H — 0,62
Br — 82,21	Br — 82,11

Таким образом, анализ, точка плавления и прочие свойства доказывают, что это был несомненно *пентабромтолуол*, который мы получали также из углеводорода, описываемого ниже. Крепкая красная азотная кислота действует на него очень слабо. После кипячения в течение часа, разбавления водой и промывки получилось желтое вещество, которое может быть легко промыто бензолом, извлекающим преимущественно окрашенный продукт. При свободном испарении бензольного раствора получаются желтые, бородавчатые кристаллы и белое аморфное тело. Оно начинает спекаться уже около 105° в бурокрасную массу, а около 140° наступает разложение с выделением газов, что особенно замечается около 150°. Кристаллы не содержат азота. Белое вещество получается из бензола в аморфном порошке. Оно сильно чернеет при 260° и плавится

при 277°. При возгонке его получаются мелкие иглы, которые расплавились в черную жидкость при 278—280°. Таким образом, обыкновенно содержится загрязненный пентабромтолуол.

Кроме гептаметилена и непредельного углеводорода (вероятно, C_7H_{12}), при редукции иодистого суберила образуются еще углеводороды, очень трудно перегоняющиеся с водяным паром. Они были извлечены легким петролейным эфиром. После отгонки последнего получено немного вещества, перегонявшегося до 276°. Это, очевидно, продукты полимеризации, всегда образующиеся при редукции различных нафтеновых производных. Анализ суберона не был произведен, так как относительно его состава не могло быть никакого сомнения.

Суберилен. Этот углеводород C_7H_{12} получается очень легко, если разбавленный пополам спиртом иодистый суберил приливать к насыщенному при нагревании и потом охлажденному алкогольному раствору едкого кали и затем, прокипятив некоторое время в соляной бане, разбавить водой. Выделяется слой углеводорода, который настаивают несколько дней на хлористом кальции для удаления из него спирта и воды и затем фракционируют над натрием. После двух перегонок продукт был совершенно чист и дал при анализе следующие результаты:

0,2629 г свежеперегнанного углеводорода дали CO_2 — 0,8441 и H_2O — 0,3004.

Получено:	Теория для C_7H_{12}
C — 87,56%	C — 87,50%
H — 12,69	H — 12,50

Суберилен кипит, подобно большинству нафтиленов, несколько ниже своего предельного изолога, а именно при 114,5—115° (термом⟨етр⟩ в парах), и имеет запах довольно сильный, свойственный ацетиленам и нафтиленам; удельный вес его при $\frac{0°}{0°} = 0,8407$, при[5] $\frac{20°}{0°} = 0,8245$. Он жадно соединяется с бромом в жидкий бромид. Последний приготовлялся осторожным приливанием брома через воронку в воду, на поверхности которой плавал углеводород, при

постоянном охлаждении льдом; осторожным взбалтыванием углеводород приводился в соприкосновение с бромом.

Бромистый суберилен есть тяжелая, бесцветная жидкость с сильным скипидарным запахом. При сохранении не изменяется, но при кипении сильно разлагается, перегоняясь, повидимому, около 230°. После продолжительного кипячения с обратным холодильником точка кипения значительно понизилась, и большая часть перегонялась между 130—165°. Это смесь углеводорода с бромидом $C_7H_{11}Br$, она тяжелее воды и не реагирует с порошком едкого кали, но легко дает бромистый калий в присутствии спирта. Образующийся при этом углеводород имеет резкий запах и сильно реагирует с бромом. Это, по всей вероятности, соответствующий терпен гептаметиленового ряда C_7H_{10}. Затруднительность получения суберильного алкоголя, который является исходным материалом для получения суберилена, не позволила мне пока исследовать этот интересный новый представитель углеводородов циклического ряда C_nH_{2n-4}.

Как сказано выше, я для получения суберана применял вначале способ редукции алкоголя иодистоводородной кислотой. Но была также сделана попытка редукции непосредственно суберона. С этой целью суберон нагревался 12 часов в запаянных трубках при 230—240° с шестью объемами иодистоводородной кислоты уд. в. 1,9. Получилось много углистой массы и небольшое количество углеводорода, который начал кипеть при 98°, но большая часть состояла из продуктов уплотнения, кипевших до 220°. Изменяя условия реакции, может быть, возможно получить более благоприятные результаты, но с разъяснением натуры углеводорода, кипящего около 98°, этот вопрос потерял для меня интерес.

При восстановлении иодюра иодистоводородной кислотой реакция начинается только выше 200° и при этом замечено, что вообще при недостаточном избытке и недостаточной крепости иодистоводородной кислоты получаются всегда продукты уплотнения, затрудняющие очистку вещества. Следует брать не менее семи объемов крепкой кислоты и по растворении в ней алкоголя смесь насыщать при 0° газообразной кислотой. После нагревания в течение 12 часов при

250° в трубках было довольно сильное давление. Слой углеводорода отделялся и перегонялся с слабым щелоком, причем в тех случаях, когда бралось недостаточно иодистоводородной кислоты, около $^1/_5$ продукта оставалось в виде масла, очень трудно переходящего с парами воды. После сушки и кипячения с порошком металлического натрия, углеводород потребовал многократной фракционировки, так как хотя он кипел главным образом от 95—105°, но остаток перешел до 225°. После фракционировки главная часть собрана в пределах 97—102°, причем большая часть перегонялась 98—100°. Удельный вес ее при $\frac{0°}{0°}$ = 0,7791 и при $\frac{15°}{15°}$ =0,7666. Часть углеводорода, кипевшая после фракционировки при 95—97° без поправки, имела удельный вес при $\frac{0°}{0°}$ = 0,7748 и при $\frac{19°}{0°}$ = 0,7596. Здесь, очевидно, содержалась небольшая примесь C_6H_{12} как продукта распадения C_7H_{14}. Анализы в струе воздуха дали:

I. 0,2252 г : CO_2— 0,7105; H_2O — 0,2972
II. 0,2465 г : CO_2— 0,7721; H_2O — 0,3173,

что соответствует:

	I	II	C_nH_{2n} содержат:
C	86,04%	85,43%	C — 85,71%
H	14,60	14,31	H — 14,29.

Во всех своих свойствах этот углеводород представляет полное сходство с нафтенами, и именно с гептанафтеном. Это жидкость почти без запаха, окрашивающаяся от ничтожного количества паров брома. Отношение его к серной и азотной кислотам совершенно то же, как гептанафтена. Около 0,5 г углеводорода не растворились в красной азотной кислоте в течение недели, но после разбавления кислоты полуобъемом воды углеводород мало-помалу окислялся. При взбалтывании его с серноазотной смесью тоже незаметно ни растворения, ни нагревания, и взятые несколько капель углеводорода не растворились сполна даже через неделю, но при легком нагревании и взбалтывании он растворился. Этот раствор, разбавленный водой, не дал, однако, и следа кристаллического продукта.

С дымящей серной кислотой при взбалтывании, напротив, замечается разогревание и побурение кислоты, а через семь дней, при частом взбалтывании, кислота почернела, хотя слой углеводорода еще оставался. Он исчез только при слабом нагревании. Проба Густавсона с бромом и бромистым алюминием не дает кристаллического продукта, но углеводород реагирует, однако, с этими веществами при продолжительном соприкосновении, образуя кристаллический бромопродукт. Реакция ведена обычным способом в запаянных трубках, и полученный кристаллический продукт, содержавший много смолистых веществ, трудно поддавался очистке, так что полученные при перекристаллизации из горячего бензола кристаллы всегда были слегка желтоваты и плавились при 283°, чернея. Рядом с ними пентабромтолуол, приготовленный из толуола, плавился при 282,5°. После возгонки получились совершенно белые иглы, плавившиеся при 282,5—283,5°.

Анализ возгнанного продукта дал следующее:

Найдено:	Содержит $C_6Br_5CH_3$:
C — 17,38%	C — 17,25%
H — 0,77	H — 0,62
Br — 82,00 и 82,04	Br — 82,11

Так как сначала этот углеводород принимался за гептаметилен, то для нас имело тогда практическое значение отыскание более простого способа его получения, почему и был испытан еще способ получения его из смеси хлоридов, получающихся из суберона при действии на него PCl_5. И в этом случае образуется много высококипящих углеводородов, но, повидимому, такой способ во всяком случае выгоднее, хотя в настоящее время это уже потеряло прежний интерес. Сырой хлорид нагревался 11 часов с 8 объемами иодистоводородной кислоты уд. в. 1,9 при 240°. При более высокой температуре замечается иногда образование углистой массы. Таким образом получается около 20% (относительно суберона) углеводорода, кипевшего после фракционировки при 96—105°.

Реакция с бромом и бромистым алюминием шла с этим углеводородом гораздо чище, и после перекристаллизовки из горячего бензола вещество показывало настоящую точку плавления 283°, хотя иголки были несколько зеленоватого цвета, от которого невозможно было избавиться перекристаллизовкой. При возгонке получались совершенно белые иглы, плавившиеся при 284°; остаток после возгона в этом случае ничтожный. После перекристаллизовки их из бензола точка плавления повысилась до 285—286°.

Сожжение с хромокислым свинцом идет, как и в предыдущем случае, очень трудно и требует под конец продолжительного пропускания кислорода, разумеется, при некотором понижении температуры в переднем конце трубки, чем и объясняется полученный избыток углерода и водорода. Для анализа взяты невозгнанные кристаллы.

0,3395 г вещества дали CO_2 — 0,2196 г и H_2O — 0,0305. что отвечает: C — 17,64%, H — 0,99%.

Два вышеприведенные определения брома сделаны с тем же продуктом.

Для доказательства тождества кристаллического бромопродукта с пентабромтолуолом сделаны сравнительные определения растворимости в холодном бензоле. С этой целью возгнанные кристаллы растворялись при нагревании в чистом продажном бензоле и раствор оставлялся до следующего дня. Затем слитый с кристаллов раствор взвешивался, бензол отгонялся на водяной бане и остаток бензола удалялся продуванием при обыкновенной температуре. Получались следующие достаточно сходные результаты для температуры раствора при 20°Ц.

В 9,2220 г раствора содержалось *пентабромтолуола 0,0865 г, т. е. 1 часть растворяется в 105,6 частях бензола, или в 100 частях бензола 0,95 части.*

В 7,2780 г раствора содержалось наших возгнанных кристаллов 0,0730 г, *т. е. 1 часть растворима в 98,7 частях, или в 100 частях бензола 1,003 части кристаллического продукта.*

Принимая во внимание все известные данные для точек кипения и удельного веса гептанафтена: 100—101°, $D\frac{0°}{0°}=0{,}7778$ (Мильковский); 97°, $D\frac{0°}{0°}=772$ (Вреден); 96—97°, $D\frac{0°}{0°}=0{,}7741$ (Лоссен и Цандер) и найденные нами для нашего углеводорода 97—101°, $D\frac{0°}{0°}=0{,}7791$ и для 95—97° $D\frac{0°}{0°}=0{,}7748$, а также все вышеуказанные его реакции с кислотами и с бромом, не остается никакого сомнения, что наш углеводород был не что иное, как гептанафтен $C_6H_{11}CH_3$. Образование его в данном случае есть результат перегруппировки семиуглеродного ядра в шестиуглеродное. Подобная же перегруппировка имеет место, как мы видели, при действии на гептаметилен брома в присутствии малого количества бромистого алюминия, причем получается тот же пентабромтолуол, который образуется при тех же условиях как из толуола, так и из гептанафтена. Но мы должны остановиться несколько на углеводороде, полученном из иодистого суберила восстановлением при обыкновенной температуре. Сначала, однако, мы рассмотрим окисление суберона азотной кислотой.

Шорлеммер и Даль получили при этом α-пимелиновую кислоту, для которой они принимают нормальное строение чисто теоретически, исходя из формулы суберона

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2\diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad >CO \\ CH_2-CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$

. Но, как замечено выше, эти химики впоследствии отказались от такого взгляда на строение суберона и считали его за производное метилгексагидробензола, т. е. метилнафтена. При последнем строении суберона объяснение образования из него нормальной пимелиновой кислоты уже не представлялось столь простым. Например, при строении суберона

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CH_2 & - & CHCH_3 \\ | & & | \\ CH_2-CO & - & CH_2 \end{array}$$

можно ожидать образования метил-адипиновой кислоты; если же допустить, что вembersубероне карбонильная группа стоит при одном углероде с метильной

$$\begin{array}{lcl} CH_2-CH_2 & - & CH-CH_3 \\ | & & | \\ CH_2-CH_2 & - & CO \end{array}$$

, то трудно думать, что при разрыве кольца

окислению подвергается метил, а CH в то же время редуцируется в CH_2. Выяснение строения α-пимелиновой кислоты имеет, таким образом, существенное значение для разъяснения строения суберона и всех его производных, почему я счел необходимым вновь получить эту кислоту. В настоящее время имеется достаточно данных для решения вопроса о ее строении. Так как Даль и Шорлеммер говорят очень кратко об окислении суберона, то мы сообщаем здесь наши наблюдения.

Суберон легко растворяется в азотной кислоте уд. в. 1,30, но реакции не заметно; она начинается при слабом подогревании и тогда идет бурно с выделением красных паров. В этот момент жидкость быстро охлаждают, а под конец снова нагревают на водяной бане до прекращения выделения азотистых паров. Наилучший выход получается, если к двум объемам кислоты, нагретой на кипящей водяной бане, прибавлять суберон по каплям через воронку; бурых паров выделяется мало. Затем азотная кислота выпаривается досуха на водяной бане, причем получается слегка желтоватая органическая кислота в количестве, равном взятому суберону. Для очистки она была нейтрализована аммиаком и уксусным свинцом переведена в трудно растворимую свинцовую соль. После промывки горячей водой свинцовая соль разложена при кипячении слабой серной кислотой, раствор отфильтрован, прокипячен с животным углем и после значительной концентрации извлечен чистым эфиром.

Из эфирного раствора пимелиновая кислота получается большими призмами, плав⟨ящимися при⟩ 100—103°. При растворении их в горячем бензоле призмы тотчас превращаются в мелкие пластинки, которые уже медленно и довольно трудно растворяются в кипящем бензоле. При медленном остывании горячего бензольного раствора получаются микроскопические иголочки. В холодном бензоле кислота почти совсем нерастворима.

Кроме пимелиновой кислоты, при этом окислении суберона не найдено никаких других кристаллических кислот. Реакция, следовательно, идет начисто по уравнению $C_7H_{12}O + O_3 = C_7H_{12}O_4$.

Точку плавления α-пимелиновой кислоты Даль и Шорлеммер сначала определили при 103° *, а впоследствии ** принимали ту же температуру, которую нашел Байер*** после перекристаллизовки их препарата из горячего бензола, а именно 100°. Бишоф и Яунсникер **** для пимелиновой кислоты Гелля, полученной окислением рицинного масла, дают начало размягчения при 100°, начало плавления при 105° и для момента стекания кислоты 106°. Они принимают эту кислоту за нормальную пимелиновую. Нормальная синтетическая кислота Перкина мл.***** плавилась 100—102°. Наша кислота, кристаллизованная из эфира, плавилась при 100—103°. После перекристаллизовки из бензола она начинает плавиться при 105° и стекает при 106°. Последнее определение производилось при тех условиях, какие указали Бишоф и Яунсникер, т. е. кислота помещалась в тонкий U-образный капилляр и при очень медленном повышении температуры наблюдались моменты плавления и стекания. Для полученного от нас препарата Зелинский наблюдал плавление при 104° и начало стекания при 100—101°. Мы указали подробно эти противоречивые данные, потому что точки плавления изомерных кислот лежат иногда весьма близко. Разница в наблюдениях, очевидно, зависит от различия условий определений, а также от чистоты препарата.

Наша α-пимелиновая кислота оказалась по точке плавления сходной с кислотой Гелля и с триметил-янтарной кислотой, которая плавится также при 105° и стекает при 106°*****.

Аммиакальная соль пимелиновой кислоты при выпаривании становится кислой и из насыщенных растворов кристаллизуется в перистых иглах, напоминающих нашатырь.

---

* C. Schorlemmer, R. S. Dale, Ber., 1874, *7*, 808.

** R. S. Dale, C. Schorlemmer, Ann., 1879, *199*, 148.

*** A. Baeyer, Ber., 1877, *10*, 1359.

**** C. A. Bischoff, K. Jaunsniker, Ber., 1890, *23*, 3407.

***** W. H. Perkin (jr.), Ber., 1885, *18*, 3249.

Насыщенный раствор этой соли, разбавленный наполовину водой, давал следующие реакции:

С SO_4Mg, $NiCl_2$ и SO_4Cd не образует осадков как при обыкновенной температуре, так и при кипячении.

С $CoCl_2$ нейтральным при обыкновенной температуре нет осадка, но он обильно получается при нагревании и растворяется вновь только в большом количестве холодной воды. При выпаривании раствора получается кристаллическая корка. Мы пользовались этой трудно растворимой солью для получения чистой кислоты при наших первых опытах ее приготовления из суберона.

С $BaCl_2$ нет осадка как при обыкновенной температуре, так и при нагревании. При выпаривании получаются кристаллы.

С SO_4Zn на холоду осадка нет, но при слабом нагревании получается обильный зернисто-кристаллический осадок, нерастворимый при охлаждении. Осадок очень трудно растворяется в холодной воде и еще труднее в горячей.

С $MnCl_2$ на холоду нет осадка; при кипячении получается муть.

С квасцами осадок получается сразу. При слабых растворах — муть.

С Fe_2Cl_6 желтовато-розовый осадок. Он вполне растворяется при нагревании только в большом количестве воды.

С SO_4Cu светлоголубой осадок, рыхлый, легко отседающий после кипячения.

С $HgCl_2$ в очень слабых растворах — быстро увеличивающаяся муть. При нагревании порошковатый осадок.

С уксуснокислым свинцом — кристаллический осадок, нерастворимый при нагревании даже в большом количестве воды, но растворяющийся в уксусной кислоте.

С NO_3Ag — белый хлопчатый осадок, растворимый в избытке ляписа и очень мало растворимый даже в большом количестве кипящей воды.

Щелочной раствор кислоты раскисляет очень слабые растворы марганцовой кислоты в марганцовистую; первые капли редуцируются быстрее последующих.

Если сравнить эти реакции с теми, которые дают Бишоф и Яунсникер для кислоты Гелля, то не остается никакого сомнения в их тождестве.

Даль и Шорлеммер, как сказано, построили свое первоначальное заключение о нормальном строении этой кислоты на гептаметиленовой формуле суберона. Байер *, основываясь на одинаковости точек плавления α-пимелиновой кислоты и другой того же состава, полученной им из фуроновой кислоты, считает их тождественными и, принимая мнения Даля и Шорлеммера, делает на этом основании свои выводы о строении кислот фуроновой, фурфуропропионовой, фурфуракриловой и, наконец, самого фурфурола. В свою очередь, Даль и Шорлеммер**, отказавшись впоследствии от гептаметиленовой формулы суберона, принимают нормальное строение для кислоты на основании ее синтеза из фурфурола.

Хотя мнение этих химиков, как увидим ниже, оказалось правильным, но в свое время оно представляло лишь circulus viciosus, и строение α-пимелиновой кислоты не могло считаться доказанным, так что Бейльштейн совершенно справедливо в своей книге строение этой кислоты сопровождает знаком вопроса.

Из других изомерных пимелиновых кислот с близкой точкой плавления следует указать на бутилмалоновую кислоту, плав⟨ящуюся при⟩ 101,5°, которая, однако, резко отличается от α-пимелиновой тем, что при 150° распадается на капроновую и угольную кислоту, между тем как α-пимелиновая изменяется только выше 250°. Затем близкую точку плавления имеет одна из стереоизомерных симметричных диметилглутаровых кислот, плав⟨ящаяся⟩ при 102—104°.

Так как в настоящее время известны еще не все изомеры пимелиновых кислот *ненормального* строения (например, α-метиладипиновая и др.), то на основании свойств известных кислот можно сказать, что все известные пимелиновые кислоты ненормального

---

* A. Baeyer, Ber., 1877, *10*, 1359.

** R. S. Dale, C. Schorlemmer, Ann., 1879, *199*, 148.

строения суть тела, отличные от α-пимелиновой кислоты. С ней может быть окажется тождественной кислота, полученная Либеном из хелидоновой кислоты. Что касается синтетической кислоты Перкина, то получение более чистого препарата и определение его темп⟨ературы⟩ плавления при вполне тождественных условиях, вероятно, докажут его одинаковость с α-кислотой. Для решения вопроса о строении, кроме вышеприведенных соображений, мы пользуемся физическим свойством, которое если и не может еще служить абсолютным критерием, но если взять сравнительные цифры, то они могут дать несомненно веские указания для суждения о строении. Мы подразумеваем электропроводность в водных растворах. Известно, что величины постоянных K, при $\mu_\infty = 351$, находятся в зависимости от строения химически изомерных кислот янтарного ряда, и для нормальных кислот величина для K уменьшается с известной последовательностью для настоящих гомологов. Оствальд * первый определил для пимелиновой кислоты $K = 0{,}00357$. На основании этой величины он считает эту кислоту нормальной, хотя замечает, что величина константы несколько более той, которую должна иметь нормальная пимелиновая кислота, что и объясняет недостаточной чистотой своего препарата. Он говорит, что кислота взята из лабораторной коллекции, и не дает никаких указаний о способе ее получения, равно как и ее точки плавления. Впоследствии Бифош и Яунсникер **, пользуясь величиной, найденной Вальденом для кислоты Гелля, 0,0031 и сопоставляя ее с величинами для кислот глутаровой и адипиновой, приходят к заключению, что кислота Гелля есть нормальная.

$$\mu_\infty = 351 : K,$$

Для глутаровой $CO_2H(CH_2)_3CO_2H = 0{,}00475$,
» адипиновой $CO_2H(CH_2)_4CO_2H = 0{,}00371$,
» пимелиновой $CO_2H(CH_2)_5CO_2H = 0{,}0031$.

---

* W. Ostwald, Z. f. phys. Ch., 1889, *3*, 283.
** C. A. Bischoff, K. Jaunsniker, Ber., 1890, *23*, 3407.

После того Н. Д. Зелинский * для нашей α-кислоты нашел $K = 0{,}00348$. Хотя для пимелиновой кислоты (в особенности по определению Зелинского) не наблюдается такого понижения, как для двух предшествовавших гомологов, но если мы к этому ряду прибавим еще две следующие кислоты, которые, по всей вероятности, имеют нормальное строение, то получим несколько иную картину.

Для пробковой $CO_2H(CH_2)_6CO_2H = 0{,}00258$,
» себациновой $CO_2H(CH_2)_8CO_2H = 0{,}00234$.

Здесь мы видим, что для высших гомологов разница в константах значительно уменьшается, и, может быть, при наблюдениях для большого числа членов одного ряда здесь найдена будет некоторая прерывчатость.

Во всяком случае, на основании всего, что известно относительно электропроводности, α-пимелиновая кислота должна считаться нормальной.

При описании суберона мы забыли упомянуть о его отношении к фенилгидразину.

Если смешать оба эти вещества в частичном количестве, то тотчас замечается слабое разогревание и помутнение от выделившейся воды, собирающейся в капли. Смесь скоро застывает в кристаллическую массу. После отжатия между бумагой она была перекристаллизована из эфира.

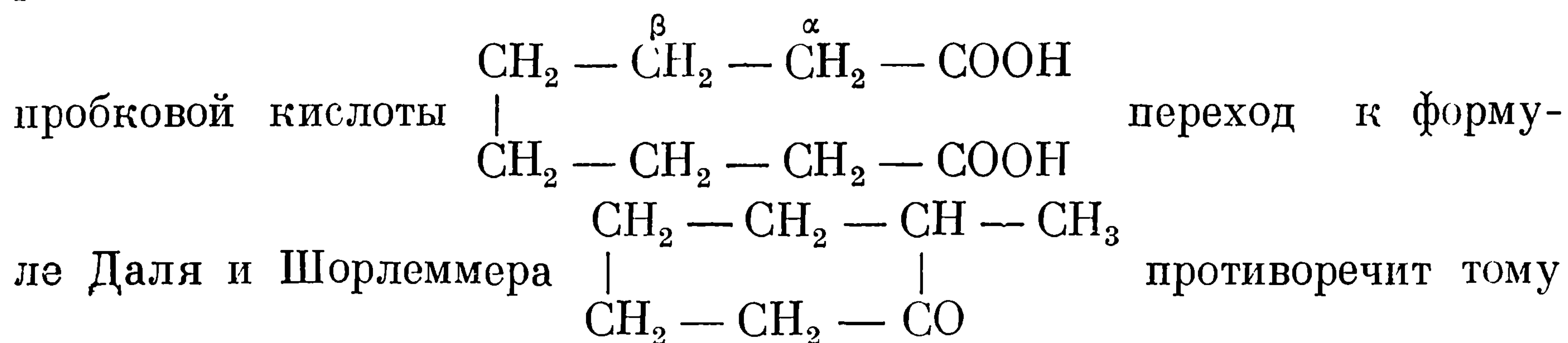
Гидразид этот представляет белое кристаллическое вещество, весьма непостоянное. Если оно остается в атмосфере эфира, то иголки сохраняются довольно долго, но в прикосновении с воздухом быстро буреют и превращаются в смесь бурой, густой жидкости, проникающей остатки кристаллов и предохраняющей их от дальнейшего разложения.

---

* Н. Д. Зелинский, Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений, Одесса, 1891, стр. 175 [6].

Каково же строение суберона? Представляет ли он производное метилнафтена, как думали Даль и Шорлеммер, или он является кетоном циклического гептаметилена? Отвечать решительно на этот вопрос до последнего времени не было возможности. Нормальное строение α-пимелиновой кислоты значительно склоняло весы в пользу гептаметиленовой формулы, но до определения электропроводности этой кислоты, сделанного по нашей просьбе, строение ее оставалось под сомнением. Теперь, когда эта сторона вопроса представляется достаточно выясненной, объяснение ее образования представляется чрезвычайно естественным. С другой стороны, так же просто объясняется и происхождение самого суберона, благодаря нормальному строению пробковой кислоты, как это указывается ее электропроводностью и синтезом Крум-Брауна и Валькера *, получивших ее при электролизе глутаровой кислоты.

Хотя получение суберона сопровождается образованием многих других продуктов, но это весьма естественно при пирогенической реакции довольно сложной органической частицы. При строении



пробковой кислоты

$$\begin{array}{l} CH_2 - \overset{\beta}{C}H_2 - \overset{\alpha}{C}H_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH \end{array}$$

переход к формуле Даля и Шорлеммера

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 - CO \end{array}$$

противоречит тому давно установленному мною общему правилу, что водород α-группы под непосредственным влиянием карбоксила легче вступает в реакции, *при нормальных условиях*, чем водород группы β.

Но особенного внимания заслуживают удельный вес и точка кипения суберана C_7H_{14}. То и другое физические постоянные замечательно высоки для столь простой насыщенной циклической частицы. Уд. в. $0{,}8253\,\frac{0^\circ}{0^\circ}$ превышает удельный вес всех наиболее исследованных нафтенов до деканафтенов включительно и ближе всего подходит к удельному весу нафтена $C_{14}H_{28}$. Точка кипения суберана близка к параоктонафтену (непубликованное исследование).

* A. Crum-Brown, J. Walker, Ann., 1891, *261*, 119.

Это указывает на совершенно особое строение его частицы, отличное от строения нафтенов, т. е. гексаметиленов. То же можно сказать и о соответствующем непредельном углеводороде C_7H_{12}.

Я остановился довольно долго на разборе данных, говорящих за гептаметиленовое строение производных суберона, вследствие той важности, которую имеет решение этого вопроса, ибо суберон представляет легкий, доступный, хотя и дорогой *, материал для изучения этого еще мало изученного ряда производных, представляющих, как уже теперь видно из наших исследований, замечательно своеобразные черты.

Исследование некоторых побочных продуктов от приготовления суберона. При перегонке известковой соли субериновой кислоты, кроме суберона, получается довольно значительное количество маслообразных продуктов, имеющих весьма высокую точку кипения, а также незначительная часть с низкой температурой кипения и много газов.

Высококипящие продукты не были ближе исследованы, но для характеристики их заметим, что в них содержится вещество, имеющее запах, ничем не отличающийся от *натурального* мускуса. Несмотря на тщательное охлаждение продуктов сухой перегонки и то, что мускусного запаха продукт содержится в части, кипящей выше 200°, запах этот обыкновенно наполняет комнату, в которой производится перегонка.

Даль и Шорлеммер утверждают, что в низкокипящих продуктах содержится *гексан*, но не приводят для этого никаких доказательств. Наши наблюдения не подтверждают этого.

Накопившийся от всех наших приготовлений суберона низкокипящий продукт в количестве не более 30 г был тщательно и многократно фракционирован с дефлегматором. Получились небольшие порции, кипевшие при 75—90°, 90—105°, 105—115°, 115—130°. Остаток, выше кипящий, был превращен в субероксим. Части от 75° до 115° сильно реагировали с бромом. Чтобы отделить содер-

* После сделанных мною указаний для приготовления пробковой кислоты можно надеяться, что цена ее понизится.

жавшиеся здесь непредельные углеводороды, все перегоны были вместе обработаны бромом до прекращения обесцвечивания и продукт перегнан с водяным паром до тех пор, пока дистиллят стал тяжелее воды. Полученное легкое масло снова фракционировано водяным паром. Теперь оно содержало лишь следы брома, от которого освобождено кипячением с натрием. При двух фракционировках с дефлегматором получено очень немного от 72° до 80°, а главная часть 80—95° имела явственный запах бензола; остаток выше 95° был ничтожен. Обработанные смесью кислот серной и азотной все порции дали значительное количество динитробензола, причем остался очень небольшой слой нерастворившегося углеводорода.

Низкокипящие побочные продукты, кроме смеси различных непредельных углеводородов, состоят, следовательно, главным образом из *бензола*. Гексан, как показывает уже точка кипения наиболее низкого дистиллята, совершенно здесь отсутствует.

Получение в этом случае бензола заслуживает внимания. Едва ли можно думать, что он образовался здесь при таких же условиях, когда он является очень часто продуктом пирогенетических реакций, протекающих при очень высокой температуре. Наблюдения показывали, что под конец перегонки, когда температура доводилась до раскаливания нижней части реторты, получались только густые, высококипящие продукты. И мы склонны думать, что бензол образуется в этом случае вследствие тех же причин, почему иодистый суберил при нагревании с иодистоводородной кислотой превращается в метил-нафтен.

Газообразные продукты, сопровождающие образование суберона, не дают осадка с аммиакальным раствором серебра, но в значительной степени поглощаются бромом; остальная же часть, содержащая углеводороды предельные, горит светлым, некоптящим пламенем. Пропуская струю газов через бром, мы собрали значительное количество жидких бромидов, которые и были подвергнуты исследованию.

Если жидкий бромид заставить испаряться, то легко убедиться, что он содержит в растворе значительное количество кристалличе-

ского вещества, которое остается в виде серебристо-блестящих чешуек. Если отгонять жидкие бромиды под обыкновенным давлением, то остаток получается грязный, довольно трудно очищающийся перекристаллизовкой. Поэтому мы производили отгонку водяным паром до тех пор, пока в холодильнике показывался кристаллический налет. По отделении от воды и просушки в эксикаторе остаток при отжимании на холоду между бумагой дает кристаллическое вещество, несколько окрашенное. Для очищения его растворяют в эфире и взбалтывают с раствором едкого натра, извлекающего окрашивающие примеси, и затем, по удалении эфира, перекристаллизовывают несколько раз из горячего алкоголя. В чистом виде это тело является в виде белых блестящих иголок, жирных на ощупь; они трудно растворимы в холодном спирте, несколько легче в эфире. С водяным паром перегоняются без разложения, но трудно. Плавятся при 115°. Определение Br дало следующее: 0,3017 г вещества дали 0,6062 AgBr, что отвечает 85,43% Br.

По этим свойствам и составу бромопродукт представляет полное сходство с *тетрабромкротониленом* $C_4H_6Br_4$, который плавится при 114—115°, имеет то же кристаллическое сложение и содержит 85,56% Br. Этот бромид был получен первоначально Каванту из его кротонилена *. Затем он найден был Прюнье ** между бромидами, получающимися при пропускании в бром газообразных продуктов разложения при высокой температуре низкокипящих углеводородов американской нефти. Прюнье получил тот же бромид синтетически, поглощая бромом продукты, образующиеся по Бертело при пропускании через раскаленную трубку смеси этилена и ацетилена.

При исследовании жидких бромопродуктов оказалось, что при повторной дефлегмации они выделили небольшое количество вещества с точкой кипения и удельным весом *бромистого этилена*. С алкогольным едким кали эта часть давала ацетилен. Но большая часть бромида перегонялась в пределах температуры кипения

* M. Caventou, C. r., 1863, *56*, 646 и 712.

** L. Prunier, Ann. chim. phys., 1879, [5], *17*, 5.

бромистого этилена и бромистого пропилена, а именно от 132° до 141° и преимущественно в пределах 132—135° и 136—137,5°. То была очевидно смесь этих бромидов, которая, по давнишним наблюдениям Фриделя, не может быть вполне разделена фракционированной перегонкой. Продуктов, кипевших выше 141°, было немного, и они сильно бурели по мере повышения точки кипения.

При окончании этого исследования и проверке прежних наблюдений я пользовался содействием Е. А. Фоминой-Жуковской, которой я приятным долгом считаю высказать мою благодарность. Со свойственными ей интересом и искусством она принимала живейшее участие в моих работах. Когда первая половина этой статьи была уже напечатана, а остальная изготовлена к печати, я получил 275-й том Liebig's Ann⟨alen⟩ с работами Вислиценуса и его учеников над замкнутыми кетонами, где между прочим помещена статья Г. Магера *о конституции суберона*. Магеру должно было быть известно, что мы работаем с производными суберона и выяснение его строения должно было очевидно составлять для нас один из существенных вопросов. Обычная в таких случаях у некоторых немецких химиков ссылка на незнакомство с русским языком здесь не может иметь места, так как начало работы нашей было опубликовано в Comptes Rend⟨us⟩ и в введении к упомянутым статьям г. Вислиценус цитирует наше исследование. Прибавим еще, что работа Магера не стоит в прямой связи с другими работами той же лаборатории.



МЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕН И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ[1]

Исследования в области циклических соединений

Журнал Русского физико-химического общества, 1899, *31*, 214—240

Метилпентаметилен был получен впервые Вреденом* действием на бензол или фенол HJ при 280° и описан им под именем *гексагидробензола* или, по современной номенклатуре, циклогексана, чем он и считался до новейших работ Кижнера. Препарат Вредена был несомненно *не вполне чист*, что привело к ошибочному представлению о свойствах углеводорода. Еще ранее Вредена, очевидно, то же вещество имел в руках Бертело, принявший его за гексан.

Различные производные метилпентаметилена были получены впервые Перкиным младшим и его учениками с помощью изученной им в разнообразных направлениях в высшей степени плодотворной реакции синтеза малонового эфира и ацетоуксусного эфира с дибромидами различных гликолей. Синтетически углеводород $\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH}CH_3$ был приготовлен Фрииром и Перкиным младшим** по способу Фрейнда, действием натрия на дибромид $CH_2BrCH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$ в растворе толуола. Дибромид в свой черед приготовлялся из соответствующего гликола, полученного восстановлением ацетобутильного алкоголя $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2OH$.— Фр⟨ир⟩ и Пер⟨кин⟩ дают для углеводорода только точку кипения 70—71° и анализ, прибавляя, что концентрированная иодистоводород-

---

* Ф. Вреден, Ann., 1877, *187*, 153.

** P. C. Freer, W. H. Perkin (jr.), J. Ch. Soc., 1888, *53*, 213.

ная кислота на него не действует при обыкновенной температуре, даже в продолжение нескольких недель. Кижнер* нашел, что углеводород, полученный по способу Фрира и Перкина мл., содержит небольшое количество непредельного углеводорода C_6H_{10} и гексана, чем объясняется несколько более низкая точка кипения сравнительно с ниже указанной.— Четыре года спустя Земмлер**, исходя из β-метиладипиновой кислоты, получил β-метилпентаметиленкетон, а из него оксим, амин и алкоголь, по способам, указанным для соответствующих производных суберона. В 1895 г. Марковников и М. Коновалов*** сообщили о присутствии метилпентаметилена в кавказской нефти и кратко описали полученные ими третичный нитропродукт $\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2C}NO_2CH_3$ и его амин. При этом было заявлено, что исследования метилпентаметиленовых производных будут продолжаться и будут также приготовлены синтетически из β-метиладипиновой кислоты как углеводород, так и некоторые его производные для сравнения их с производными из нефтяного метилпентаметилена. Вскоре после того Марковниковым и М. Коноваловым были опубликованы дальнейшие исследования в этом направлении****.

Далее мною***** было окончательно доказано тождество углеводородов, полученных синтетически и из природных продуктов, а также метилпентаметилена и гексагидробензола, образующегося изомеризацией гексаметиленовых производных под влиянием HJ при высокой температуре.

В то же время и тем же способом Зелинский пришел к тем же результатам****** относительно гексагидробензола. Кроме того,

* Н. М. Кижнер, ЖРХО, 1897, *29*, 584.

** F. W. Semmler, Ber., 1892, *25*, 3513; 1893, *26*, 774.

*** В. В. Марковников, М. И. Коновалов, ЖРХО, 1895, *27*, (2), 179; Ber., 1895, *28*, 1234.

**** В. В. Марковников, М. И. Коновалов, ЖРХО, 1896, *28*, (2), 125.

***** В. В. Марковников, ЖРХО, 1897, *29*, (2), 121; (1), 281; См. также Ber., 1897, *30*, 1211, 1214.

****** Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 1897, *29*, 275; Ber., 1897, *30*, 389.

Кижнер доказал, что углеводород, полученный Вреденом из бензола, есть не что иное, как метилпентаметилен*[2], и при этом указал на некоторые его характерные свойства.

Хотя не все начатые нами исследования вполне закончены, однако полученные результаты представляют уже достаточный интерес для публикации их в подробном виде, а также ввиду публикаций Зелинского в том же направлении.

МЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕН (МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН)

Так как свойства метилпентаметилена были мало известны, то нам необходимо было получить этот углеводород в достаточном количестве, чтоб изучить точно некоторые его физические постоянные.

Прежде всего углеводород был получен путем синтеза, причем особенное внимание было обращено на то, чтобы исходные продукты были совсем чисты и в особенности чтобы они не содержали примесей аналогичных веществ. С этой целью мы исходили из β-метиладипиновой кислоты. Полученный из нее метилпентаметиленкетон был переведен в соответствующий спирт, который восстанавливался иодистоводородной кислотой.

Так как по всем нашим наблюдениям метилпентаметиленовые соединения не изомеризуются при нагревании с иодистоводородной кислотой, то редукция велась в запаянных трубках. Для этого чистый алкоголь нагревался с пятью объемами дымящей HJ ⟨ уд.в. ⟩ 1,9 при 205—210°. Трубки нагревались от 4 до $7^1/_2$ часов. В обоих случаях давление от диссоциированной кислоты при открытии трубок оказалось не особенно значительное и не замечено никакой разницы от времени нагревания. По разбавлении водой все содержимое трубок перегонялось с прибавлением красного фосфора. Вначале перегонялся с водой легко кипящий углеводород, который был собран отдельно от масла, с трудом переходящего с парами воды. Легкий углеводород, промытый щелочью и высушенный, кипятился над

* Н. М. Кижнер, ЖРХО, 1894, *26*, 375 и в особенности 1897, *29*, 584; J. pr. Ch., 1897, [2], *56*, 364.

порошковатым натрием и перегонялся с дефлегматором. Кипение началось при 69°, температура быстро повысилась до 71,5°, и все перегналось до 73°. При вторичной дефлегмации почти все перегналось при 70—72°, причем укороченный термометр Аншюца не был сполна погружен в пары на 1 см. $B = 746$ мм. С точкой кипения 70—72° получено 3,5 г вещества. Принимая во внимание поправку и довольно низкое давление, настоящую точку кипения можно считать 70,5—72,5° с уд. в. $d_0^0 = 0{,}76829$; $d_0^{20} = 0{,}75083$.

Вода при 0° — 1,5006, углеводород при 0° — 1,1529, углеводород при 20° — 1,1267.

Сожжения в открытой трубке в струе кислорода дали следующее:

I. 0,2463 г вещества дали CO_2 — 0,7826. H_2O — 0,3172.
II. 0,1845 » » » CO_2 — 0,5759, H_2O — 0,2387.

	I	II	Среднее	C_6H_{12}
C	86,64%	85,13%	85,88%	85,71%
H	14,31	14,37	14,34	14,29

Для двух последующих получений углеводорода как исходная β-метиладипиновая кислота, так и полученные из нее продукты подверглись еще более тщательной очистке.

Для приготовления углеводорода взят β-метиламидопентаметилен $\overline{CH_2CH_2CHCH_2CHCH_3}$ (с NH_2) с точкой кипения 123 — 124° и нагревался с 20 объемами HJ ⟨уд. в.⟩ 1,96. После 10 часов при 220—230° реакции не было, но после восьмичасового нагревания при 250—260° образовался слой углеводорода, который был отогнан с парами воды. После кипячения над порошком натрия он весь перегонялся при 70—72,5° с погруженным термометром. Удельный вес его $d_0^0 = 0{,}76615$; $d_0^{20} = 0{,}74825$.

Чтобы убедиться, что иодистый водород при высокой температуре не оказывает никакого влияния на строение углеродного ядра, восстановление сделано с помощью цинкомедной пары, для чего был употреблен чистый вторичный иодюр с т. к. 177—179°. Отогнанный

с водой углеводород содержал около $^1/_3$ непредельного углеводорода, который был удален хамелеоном, который прибавлялся до тех пор, пока при тщательном взбалтывании обесцвечивание <не> шло уже очень медленно. В это время запах C_6H_{10} совершенно исчезает. Углеводород, легко отогнавшийся на водяной бане, не обесцвечивал хамелеона, но собранная отдельно незначительная часть, перегонявшаяся очень медленно из кипящей соляной бани, обесцвечивала хамелеон чрезвычайно легко. Очевидно, это был продукт конденсации непредельного углеводорода C_6H_{10}, каковые всегда образуются при этом способе редукции. После обработки при охлаждени серноазотной смесью и кипячения над натрием более летучая часть перегонялась с дефлегматором сполна при погруженном термометре при 71—72°, $B = 759$.

Этот препарат мы считаем наиболее чистым, ибо препараты, полученные с HJ при высокой температуре, могли содержать следы гексана. Его $d_0^0 = 0{,}76406$. Если взять среднее понижение удельного веса для 20° 0,0176, полученное для двух предшествующих определений, то $d_0^{20} = 0{,}7430$.

Предшествовавшие два опыта показывают, что даже при 260° иодистоводородная кислота *не действует изомеризующим образом ни на свободный метилпентаметилен, ни на его производные вторичного характера*. Судя по удельному весу получающегося углеводорода, не происходит также заметного распадения кольца с образованием гексана. Образуются лишь продукты уплотнения, в незначительной мере повышающие удельный вес и уменьшающие коэффициент расширения.

Несколько иначе действует иодистоводородная кислота при высоких температурах на третичные производные метилциклопентана. 3 куб. см чистого третичного амина нагревались 18 часов с 30 куб. см иодистоводородной кислоты, уд. в. 1,96 в трех трубках до 250—260°. После первых трех часов трубки вскрывались. Полученный углеводород содержал довольно много продуктов конденсации. После фракционировки с дефлегматором над натрием и потом из колбочки Вюрца получено 0,340 г углеводорода, кипевшего при 68—73° и содержавшего следы иодистого соединения.

Несмотря на эту примесь какого-то иодюра, его $d_0^0 = 0{,}745$, а также и точка кипения указывает на значительную примесь гексана. Действительно, при обработке в запаянной трубочке азотной кислотой только более половины углеводорода окислилось с разогреванием. Для смеси в равных объемах гексана и метилпентаметилена d_0^0 равняется около 0,721. Продукты окисления состояли из глутаровой кислоты с т. пл. 93—96° и другой — пл⟨авящейся при⟩ 178° с разложением и образованием кристаллического возгона (янтарная?). Это обыкновенный продукт окисления метилпентаметилена. Итак, редукция в этом случае идет отчасти с расщеплением кольца. Кижнер заметил также образование небольшого количества гексана при гидрогенизации бензола.

Мы уже сообщили вкратце об образовании метилпентаметилена изомеризацией производных циклогексана* при действии на них HJ и неспособности самого гексанафтена изомеризоваться при тех же условиях. Теперь мы дадим некоторые более характерные подробности.

Нагревание по 3 г амидонафтена $C_6H_{11}NH_2$ в двух запаянных трубках с 20 куб.см HJ⟨уд. в.⟩1,96 и 1,7 показало, что с крепкой кислотой после одного часа при 200° образуется более углеводорода, чем с кислотой более слабой. После 13 часов при 250° реакция с кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,96 окончена, а во второй трубке оказалось много неразложившегося амида, который был получен потом из кислого водного раствора. Но углеводород здесь был гораздо чище и содержал гораздо менее продуктов уплотнения. К сожалению, более половины этого углеводорода было потеряно. В трубке с крепкой кислотой выделилось гораздо больше иода и произошло отчасти обугливание. При перегонке с водяным паром большая часть осталась в виде очень густого масла. Перешедший с водяным паром углеводород с дефлегматором перегонялся почти сполна при 70—76°, остаток кипел выше 82°. При вторичной дефлегмации почти все кипело при 70—73°. Этот углеводород имел $d_0^0 = 0{,}7600$. При обработке его крепкой азот-

* В. В. Марковников, Ber., 1897, *30*, 1225; Ann., 1898, *302*, 36—37.

ной кислотой осталась нерастворимой лишь весьма незначительная часть.

Совершенно так же содержится хлоргексанафтен или, все равно, иодгексанафтен, так как с HJ хлорид переходит в иодид.

5 куб. см чистого хлорида нагревались 13 часов при 250° с 20 куб. см иодистоводородной кислоты ⟨уд.в.⟩ 1,96. Выделилось много иода, и продукт частью обуглился. При перегонке без дефлегматора кипение началось около 70° и при 71° термометр несколько задержался, потом довольно быстро поднялся до 90°. Остаток составлял половину всего количества и содержал следы непредельного углеводорода, от которого освобожден перманганатом калия.

После двух дефлегмаций главная часть кипела при 70—73°. Оставшиеся следы хлорида указывали на недостаток иодоводорода. Поэтому опыт был повторен и для выяснения влияния свободного иода прибавлялось небольшое количество красного фосфора.

20 г хлорида с 5 объемами HJ ⟨уд. в.⟩ 1,96 нагревались при 250° 11 часов. В некоторых трубках была слабая окраска иодом, а в некоторых — обугливание вследствие неравномерности нагревания в печке В. Мейера. Сырого продукта получено 10 г вместо 14 г по теории. Полученный при дефлегмации до 95° в количестве 7,5 г продукт был слегка окрашен иодом, хотя реакция Бейльштейна не указывала галоида. Продукт обработан красной азотной кислотой на холоду, причем замечено слабое разогревание. При дефлегмировании до 75° он снова окрасился иодом. После кипячения над Na и двух дефлегмаций получилось очень немного ниже 70°, а главная часть, кипевшая при 70—73°, имела $d_0^0 = 0{,}760$. Продукты, кипевшие 73—95°, при новом нагревании 13 часов с HJ и фосфором никакого изменения не потерпели. Они кипели в тех же пределах, а именно бо́льшая часть 74—79°, меньше 79—85°, остаток до 93°; фракции 74—85° содержали небольшое количество циклогексана.

Таким образом, как амидо-, так и иоднафтен, оставляя в стороне продукты конденсации, перешли почти сполна в метилпентаметилен, но его несколько более низкий удельный вес, а также всегда получающееся небольшое количество углеводорода, кипящего ниже

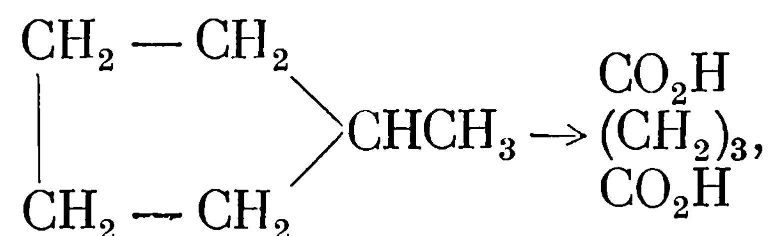
70°, указывают на заметное расщепление циклической частицы с образованием нормального гексана. Что касается небольшого количества циклогексана, то он, очевидно, образуется восстановлением его иодюра, в то время как температура еще не успела подняться до того пункта, когда наступает изомеризация.

Продукты уплотнения, составляющие $^1/_3$ или более, смотря по условиям реакции, трудно поддаются разделению. При перегонке их термометр постоянно повышается. До 165° они бесцветны. От 165 до 250° получается густое масло зеленовато-желтого цвета с дихроизмом. Как по цвету, так и по запаху они в высшей степени напоминают некоторые сорта нефти и шутя можно бы сказать, что мы получили синтетически так называемую легкую нефть, исходя из одного простейшего нафтена. При новой перегонке они становятся менее окрашенными и кипение несколько задерживается при 210—220°. Чтобы выделить из них индивидуальные соединения, требуется очень большое количество вещества. Получение их как в этом случае, так и вообще при редукции, как при высоких температурах, так и при низких с помощью Zn и HCl, имеет, однако, тот интерес, что может служить в некоторой степени указанием *на возможность образования нефти из немногих первоначальных низкокипящих углеводородов*. Следует, однако, заметить, что в них содержится много непредельных углеводородов, как это доказывает реакция с хамелеоном, между тем как нефть состоит главным образом из соединений предельного типа.

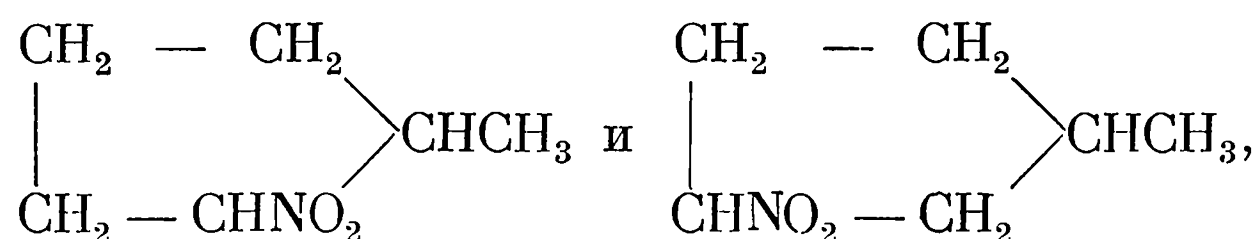
Метилпентаметилен есть бесцветная жидкость с запахом чистого бензина. Он кипит 71—72°, $B = 759$ мм и не застывает при —15°. Его $d_0^0 = 0{,}76406$, $d_0^{20} = 0{,}7430$. Дымящая красная азотная кислота $\langle$уд. в.$\rangle$1,55 медленно реагирует на углеводород при охлаждении снегом, но уже немного выше 0°, особенно при взбалтывании, реакция начинается с выделением газов, и если смесь быстро не охладить, то скоро все будет выброшено из сосуда; при разведении равным объемом другого углеводорода, индифферентного к азотной кислоте, действие кислоты значительно ослабляется. Серноазотная кислота, напротив того, действует слабо даже при температуре кипения углеводорода, и большая часть его перегоняется без изменения.

Способность легко реагировать с азотной кислотой не составляет, однако, особенности метилпентаметилена и его гомологов, отличающей этот ряд от ряда гексаметилена, как думает Зелинский*. Замещенные гексаметилены: метилнафтен, диметилнафтен и др. легко окисляются азотной кислотой; *это свойство зависит от присутствия в циклических углеводородах третичных водородов.* Зелинский пришел к своему выводу, вероятно, лишь по сравнению метилпентаметилена с гексаметиленом, который не содержит третичного водорода.

Нелетучими продуктами действия азотной кислоты, как это заметил Кижнер на так называемом гексагидробензоле, является глутаровая кислота**; в довольно значительном количестве образуется также янтарная кислота. Окисление идет, следовательно, легче там, где находится третичный водород,



что, вероятно, находится в связи с более легким образованием третичного нитропродукта, янтарная же кислота образуется за счет вторичного нитропроизводного, орто и мета



причем происходит окисление групп CH_3 и CH_2CHCH_3 в муравьиную и уксусную кислоты, а *o*- и *m*-углероды окисляются в карбоксилы.

Что касается метилциклопентана кавказской нефти, который мы получали, смотря по сорту бензина, с удельным весом *W* от 0,712 до 0,736 при т. к. 70—72°, то близость температуры кипения метилпентаметилена и нормального гексана (68—69°) не дозволяет полного

* Н. Д. Зелинский, Ber., 1897, *30*, 392.
** Н. М. Кижнер, J. pr. Ch., 1897, [2],*56*, 368.

разделения этих углеводородов. Можно лишь достигнуть того, что метилпентаметилен будет составлять главную массу вещества, как показывают следующие опыты с углеводородом низкого удельного веса.

По 8 куб. см фракций 68—70° $d_{15}^{15} = 0{,}692$ и 70—71° $d_{15}^{15} = 0{,}716$ взбалтывались с 25 куб. см азотной кислоты ⟨уд. в.⟩ 1,55 в запаянных трубках, не допуская сильного разогревания; затем трубки были оставлены на два дня в горизонтальном положении при комнатной температуре. При вскрытии охлажденных трубок в них было сильное давление. Кислота заменена свежей. Спустя два дня опять было сильное давление. Взято было вновь 40 куб. см свежей кислоты. При взбалтывании разогревание слабое. Через неделю трубки опорожнены в колбы и оставшийся углеводород отогнан в мерный цилиндр, содержащий охлажденную воду.

От фракции 68—70° осталось 3,2 куб. см углеводорода. После кипячения над натрием он сполна перегонялся при 68,5—69°, $B = 768$ мм и имел уд. в. $d_0^0 = 0{,}6786$; $d_0^{20} = 0{,}6671$; $d_{15}^{15} = 0{,}6799$. Гексан по Брюлю * кипит при 68,4—68,8°, $B = 744$ мм, и его $d_4^{20} = 0{,}6603$. Вычисляя по двум первым определениям уменьшение удельного веса для 1° = 0,00025, получаем для $d_0^{15} = 0{,}6639$. Следовательно, во фракции 68—70° содержалось 40% гексана.

От фракции 70—72° осталось 2 куб. см, которые над натрием сполна перегонялись при 68,5—69°, $B = 743$ мм, и имели $d_0^0 = 0{,}6810$. В этой фракции содержалось 25% гексана.

Сверх того, таким же образом обработано 10 куб. см фракции 72—74°, $W = 0{,}743$ с той, однако, разницей, что под конец взбалтывание с кислотой производилось при небольшом нагревании, 72—74°. При отгонке получалось углеводорода менее 1 куб. см, т. е. эта фракция содержала около 10% гексана, что близко совпадает с ее удельным весом.

Несмотря, однако, на значительную примесь гексана к нефтяному метилпентаметилену, фракция 70—72°, а иногда и 68—69° могут в некоторых случаях служить для получения производных метилпентаметилена, как это будет указано ниже.

* J. W. Brühl, Ann., 1879, *200*, 184.

Недавно Аскан*, считая, что опубликованные нами исследования не вполне доказательны для присутствия в нефти метилпентаметилена, предпринял окисление фракции 71° дымящей азотной кислотой и получил только уксусную и янтарную кислоты. Последнюю он считает главным продуктом окисления. Аскан не нашел глутаровой кислоты, потому что не исследовал нелетучих кислот, оставшихся в азотной кислоте после того, как из нее выкристаллизовалась янтарная кислота. Для разъяснения происхождения полученного им при этом в значительном количестве нитробензола, мы можем сказать, что нами и Шпади** из этой фракции была получена при действии серной кислоты сульфобензоловая кислота, образовавшаяся, как показали дальнейшие исследования, из находящегося в этой фракции бензола***, который, несмотря на тщательную фракционировку, содержится в углеводородах кавказской нефти т. к. 60—70°, *если они не были предварительно обработаны серноазотной смесью.*

При обработке фракций 68—70° и 70—72°, после нитрования красной азотной кислотой с целью получить чистый гексан, мы в обоих случаях получали углеводород, который после его перегонки на водяной бане оставлял довольно значительное количество бурокрасного масла с запахом, замечательно сходным с нитробензолом. Но это *не был нитробензол*, ибо при растворении его в серноазотной кислоте, даже при умеренном нагревании, он не дал и следов динитробензола, для чего достаточно одной капли нитробензола.

m-МЕТИЛКЕТОПЕНТАМЕТИЛЕН (*m*-МЕТИЛКЕТОЦИКЛОПЕНТАН)



$CH_3CHCH_2COCH_2CH_2$

Для первого получения кетона служила β-метиладипиновая кислота, перегонявшаяся при 15—17 мм при 205—214° и после одного осаждения из бензольного раствора бензином плавившаяся при

* О. Аскан, Ber., 1898, *31*, 1803.

** В. В. Марковников, И. Шпади, ЖРХО, 1888, *20*, (2), 118.

*** В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 151.

81—85°. Для сравнения выходов кетона сухая перегонка производилась в виде известковой соли, смешанной с избытком гашеной извести, и в виде смеси кислоты с натристой известью, как это делал Земмлер. Опыт показал, что последний способ немного выгоднее.

40 г кислоты при смешении с эквивалентным количеством гашеной извести и незначительным количеством воды дали совершенно нейтральный раствор легко растворимой соли, которая только при 150° получается в достаточно сухом виде. После тщательного смешения с частицей гашеной извести перегонка велась небольшими порциями (15 г) на коптящем пламени горелки, причем соль вспучивается и должна быть снова перемешана в реторте. Продукты перегонки, проходя через охлажденный змеевик, собирались в охлажденный снегом приемник, а газы отводились в бром. Получилось 13,5 маслообразных продуктов, имевших отчасти фенольный запах, и около 3 г воды, содержащей в растворе кетоны. При фракционировке с дефлегматором высушенного масла кипение началось от 90°. Собрано 90—140°—2 г, 140—150° — 8 г, при 150—190° — 1,5 г. Все три фракции легко давали кристаллическое соединение с двусернистой щелочью. От первой фракции отогнано до 130°, и все остальное в количестве 10,5 г обработано двусернистокислым натрием в избытке. Полученная кристаллическая масса растворена в воде, а масло извлечено петролейным эфиром. Водный раствор по прибавлении соды отгонялся на поташ. Отделенный поташный раствор снова подвергался перегонке и отсоливанию. Получено продукта, высушенного $CaCl_2$, 7,5 г, т. е. 18,4% взятой кислоты или 30,6% теоретического.

При фракционировке с дефлегматором кипение началось около 100° и до 143° собрано 1,5 г. Остальное кипело при 143—144° до конца и получилось 6 г, что отвечает 25% теоретического количества.

При перегонке с 2 частями натристой извести можно брать по 40 г смеси, высушенной при 150°, так как смесь не вспучивается. Из 56 г кислоты получено около 26 г масла. При фракционировке оно кипело так же, как и в предыдущем случае. Получено кетонов 14 г. При фракционировке собрано 95—142° — 1,5 г, при 142—144° — 11 г, т. е. 32% теоретического. Все, кипевшее при 140—144° при

фракционировке, после сушки хлористым кальцием перегонялось, при погруженном термометре, почти сполна при 143,5°. При этой температуре собрано для определения удельного веса.

Кетон представляет жидкость приятного кетонного запаха, довольно легко растворимую в воде. Он кипит при 143,5°, $B = 742$ мм. Его $d_0^0 = 0{,}9314$; $d_0^{20} = 0{,}9144$. С весами Вестфаля $d_{15}^{15} = 0{,}918$. Земмлер* дает своему кетону, повидимому не очищенному двусернистым натрием, т. к. 141—143° и удельный вес при 20° 0,904.

Эти опыты показывают, что, кроме главного кетона, при сухой перегонке кальциевых солей двуосновных кислот *получаются в незначительном количестве также продукты кетонного характера с низшей температурой кипения и очень немного вышекипящих*. Это имеет значение для суждения о степени чистоты дальнейших получаемых из них продуктов. Все они, вероятно, тоже циклического строения, так как дают соединения с двусернистыми щелочами. Для последующих приготовлений мы пользовались совершенно чистой метиладипиновой кислотой, имевшей т. пл. 86,5—87,5°. Такой кислоты переработано нами 245 г. При этом сравнительные опыты показали, что выходы чистого кетона одинаковы, будет ли вестись перегонка на коптящем пламени или на синем. В обоих случаях, как и при получении суберона, перегонка должна вестись очень медленно.

Газообразные продукты сухой перегонки дают сравнительно небольшое количество бромистых соединений. Но получаются также газы, горящие отчасти коптящим пламенем, не поглощаемые бромом. Бромистые соединения при перегонке в струе водяного пара могут быть разделены на маслообразные и смесь масла с кристаллическими веществами в очень небольшом количестве. Маслообразные бромиды представляют смесь бромистого этилена с бромистым пропиленом, который преобладает, и еще небольшого количества бромида, кипящего выше 150°. Кристаллический бромид получается из горячего спирта в белых, блестящих иглах. Точка плавления их 115—116°. Это, очевидно, тетрабромэритрен, который получен нами при приго-

* F. W. Semmler, Ber., 1892, *25*, 3518.

товлении суберона. Следовательно, газообразные продукты, образующиеся при перегонке метиладипиновокальциевой соли, те же, которые получаются при таких же условиях из пробковой кислоты.

КЕТОКСИМЫ

42 г сырого кетона, кипевшего без поправки после двух фракционировок с дефлегматором при 140—143°, были превращены в оксим нагреванием в течение 5 часов на водяной бане с 55 г 80% спирта, 38 г хлористоводородного гидроксиламина и 66 г кристаллической соды. Затем прибавлялось воды до растворения поваренной соли, верхний слой оксима отделялся, а нижний, мутный, извлекался несколько раз петролейным эфиром, кипящим ниже 60°. После высушивания безводным сернокислым натрием и отгонки эфира, остаток при остывании дал белые игольчатые кристаллы. Из всего оксима при 100 мм давления отгонялось до 90° немного бурой, с неприятным запахом, жидкости бывших в кетоне примесей.

Земмлер заметил, что оксим получается в двух стереоизомерных формах. Ему удалось получить только одну форму с т. п. 81,5° с правым вращением. Оксим, нами полученный, тоже не был однородным. Кристаллы, выделившиеся при охлаждении сырого оксима, после быстрой промывки петролейным эфиром и сушки в эксикаторе, плавились при 81—89°, а после сушки при 120° — при 86—90°. Более чистый правый оксим с т. пл. 87—89,5° получается, если оксим растворить в легком петролейном эфире и первые выделившиеся при свободном испарении кристаллы быстро внести в эксикатор.

Другое видоизменение получено нами в очень незначительном количестве; очищенное тем же способом оно плавилось при 67—69°. Оба оксима очень сходны по виду и кристаллизуются в иглах, легко притягивающих влажность, понижающую температуру плавления. Вследствие близкой их растворимости в петролейном эфире, из которого они легко кристаллизуются, полное разделение невозможно, и значительная часть вещества остается в виде смеси.

m-МЕТИЛАМИДОПЕНТАМЕТИЛЕН



$CH_3CHCH_2CHNH_2CH_2CH_2$

19,5 г оксима, с т. пл. 81—89°, были переведены в амин прибавлением натрия, взятого вчетверо более против теоретического расчета, к кипящему раствору в абсолютном алкоголе. Если растворение натрия прекращалось, то прибавлялся алкоголь. Затем прибавлялся равный объем воды и большая часть алкоголя отгонялась с дефлегматором, причем улетала и большая часть образовавшегося аммиака, и, наконец, после нового прибавления воды амин отгонялся в соляную кислоту. Выпаренная до густоты сиропа соль разлагалась порошком едкого кали и полученный продукт перегонялся над безводным едким кали. Получалось 15 г сырого амина, вместо 16,9 г теоретических. После кипячения в течение нескольких часов над безводным баритом, амин перегонялся с дефлегматором. Очень немного отошло при 119—122°, а все остальное — в пределах 122—124,5°, причем большая часть кипела при 123,5°. При новой фракционировке с погруженным термометром порции 122—124,5° очень немного получилось при 121—124° и 124—125°, а главная часть кипела 124°.

Амин есть бесцветная жидкость, не дымящая на воздухе. Он легче воды и смешивается с нею во всех пропорциях, чем *резко отличается* от нижеописанных вторичных аминов, полученных из нитропродукта и из кислоты Аскана. Амин кипит при 124°, $B = 754$ мм. Запах его резкий аммиачный. По Земмлеру, он кипит при 42° при 12 мм. Его $d_0^0 = 0{,}8594$, $d_0^{20} = 0{,}8422$, $d_{20}^{20} = 0{,}8429$. (Вес амина при 0° — 0,9100, при 20° — 0,8920. Вес воды при 0° — 1,0588, при 20° — 1,0582.) Очень незначительное количество вещества с низшей температурой кипения затрудняло разъяснение вопроса, содержится ли здесь стереоизомерное видоизменение или же только ничтожное количество примесей. Так как Земмлер восстанавливал смесь оксимов, то, возможно, что он имел смесь двух стереоизомерных аминов.

Хлористоводородная соль из амина, т. к. 124°, легко растворима в воде и в крепких растворах застывает в белую мелкозернистую массу. Она не вращает плоскости поляризации.

Хлороплатинат получается при смешении крепких растворов в виде светлооранжевого кристаллического осадка, довольно легко растворимого в горячей воде, и при охлаждении кристаллизуется в виде крупных пластинок, которые из холодных растворов получаются в очень красивых тонких таблицах интенсивно-оранжевого цвета без кристаллизационной воды. 0,3187 г дали Pt — 0,1022, отвечающие 32,06%, требуется 32,06%.

Бензоиламин $CH_3CHCH_2CH(NHC_7H_5O)CH_2CH_2$. Бензоиламин, приготовленный общим способом, нерастворим в воде и легко в крепком алкоголе; из горячего слабого спирта получается в очень тонких иголках с т. пл. 115—117°.

ВТОРИЧНЫЙ *m*-МЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕНОЛ



Восстановление 25 г чистого кетона в эфирном растворе над слоем воды производилось тройным против теоретического количеством натрия. Вода в течение реакции переменялась, так как крепкий щелок отнимает воду от эфира и реакция сильно замедляется. По окончании реакции эфирный слой промывался небольшим количеством воды, потом двусернистокислым натрием и сушился сплавленным поташом. После фракционировки с дефлегматором получено 15,5 г алкоголя вместо 25,7 г по теории, вследствие образования довольно значительного количества пинакона. Алкоголь представляет несколько густую жидкость, кипящую при 150—151° без поправки. Он мало растворим в воде. Лоофт* полученному им из непредельного кетона α-метилпентаметиленолу дает т. к. 148—149° и $d_{14,5} = 0,9273$. Земмлер для β-алкоголя нашел $d_{20} = 0,917$ и т. к. 48—50° при 12 мм.

Вторичный m-иодюр $C_6H_{11}J$. Алкоголь для своего превращения в иодюр требует довольно продолжительного нагревания с избытком иодистоводородной кислоты. На 15 г алкоголя взято 65 г HJ ⟨уд. в.⟩ 1,96, 20 г иода и 5 г красного фосфора и смесь нагревалась в двух

* E. Looft, Ber., 1894, *27*, 1539.

трубках 8 часов при 100°. При вскрытии трубок в них было сильное давление от избытка HJ. Иодюр перегонялся с водой и затем фракционировался. Часть, перешедшая до 176°, содержала алкоголь и снова нагревалась с иодистоводородной кислотой.

Иодюр есть бесцветная жидкость, скоро окрашивающаяся даже в темноте; он тяжелее воды и кипит, отчасти разлагаясь, при 177—179° с поправкой. Этот иодюр употреблялся для получения углеводорода с помощью цинка.

НИТРОПРОДУКТЫ МЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕНА

М. Коновалов показал, что нормальный гексан с азотной кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,075 нитруется только выше 130°. Между тем опыт показал, что чистый метилциклопентан такой же кислотой нитруется уже при 100°, а для углеводородов из нефти фракций от 68° до 74° лучше нагревать не выше 115°. Более легкое нитрование сравнительно с гексаном очевидно обусловливается присутствием в метилпентаметилене третичного водорода. С кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,155 при 100° нефтяной углеводород не нитруется даже при нагревании в течение 40 часов.

Можно было ожидать при нитровании с кислотой ⟨уд. в.⟩ 1,075 получения достаточно чистых нитропродуктов метилпентаметилена, в особенности третичного характера, так как нормальный гексан мог дать, и то лишь в незначительном количестве при продолжительном нагревании, только вторичный и первичный нитропродукты. Третичный нитропродукт мог содержать лишь примеси производных углеводородов, содержащих третичные водороды, т. е. тетраленового ряда, но их третичные нитропродукты должны кипеть значительно ниже и могли быть легко удалены фракционированной перегонкой. Опыт при известных условиях подтвердил эти соображения.

Приводим для примера один из нескольких случаев нитрования. 1025 г углеводорода 70—72°, d_{15}^{15} $W = 0{,}716$ распределены по 6—7 куб. см* на 240 трубок, с 30—35 куб. см кислоты ⟨уд. в.⟩ 1,075.

* Позднейший опыт показал, что можно брать по 10 куб. см углеводорода в каждую трубку, при условии выпускания газов после 9 часов нагревания.

Нагревание — два дня по 9 часов при 115—120°; иногда на несколько минут температура поднималась до 125°. Давление довольно сильное и после первых 9 часов сильнее последующих. Углеводород отгонялся с дефлегматором до 72°, так как при этой температуре появлялись красные пары от разложения продуктов высшего нитрования и отогнанный углеводород снова нитровался.

После троекратного нитрования получено сырого нитро около 330 г, или 32% взятого в реакцию углеводорода, и нелетучих кислот 177 г. Около 170 г углеводорода, оставшегося после трех нитрований, кипятились и перегонялись над натрием, причем углеводород получил щелочную реакцию и промывался купоросным маслом. Его d_{15}^{15} W = 0,685, т. е. остался гексан, содержавший около 20% метилпентаметилена. Он кипел при 68—70,5°, большая часть около 69°; B — 760 мм.

Опыт двукратного нитрования того же углеводорода показал, что при этом удельный вес падает только до 0,693 и оставшийся углеводород кипел при 68—70°, в том числе половина 68—69,5°. Таким образом, после каждого нитрования удельный вес углеводорода падает, приближаясь к удельному весу гексана 0,6799, и после третьего нитрования остается преимущественно гексан. При данных условиях нитруется, следовательно, если не исключительно, то во всяком случае преимущественно циклический углеводород. Количество оставшегося гексана составляет 16% от взятого углеводорода, а ранее показано, что в этой фракции содержалось его около 25%. Но следует принять во внимание, что последнее определение делалось при условиях возможно меньшей потери вещества, при разливании же в сотни трубок довольно летучего продукта происходила потеря, и, сверх того, часть углеводорода всегда остается в нитропродуктах.

Все, неоднократно повторявшиеся, опыты нитрования показали, что эта реакция сопровождается значительным понижением удельного веса первоначального углеводорода. Так, фракция 70—72°, d_{15}^{15} W = 0,723, т. е. по удельному весу с содержанием около 78% метилпентаметилена, после двух нитрований имела W = 0,704. После четырех нитрований — 0,690, т. е. содержала еще около 60%

метилпентаметилена. Фракция 69—71° до нитрования — 0,713; после двух нитрований—0,694. Фракция 68—70° до нитрования—0,698, после двух нитрований—0,683 и т. д. Более двух раз нитрование, однако, не следует повторять, так как при последующих нитрованиях образуется более нитрогексана, чем при первых двух, а циклический нитропродукт освобождается от вторичного нитрогексана только после многократной дефлегмации при уменьшенном давлении. Для получения продукта, более богатого нитрометилпентаметиленом, следует брать фракцию 70—73° с удельным весом возможно высоким, например 0,723, и нитрование повторять не более двух раз при температуре не выше 115°.

При перегонке с дефлегматором сырого нитропродукта при 40 мм бо́льшая часть кипела при 91°. Обработка алкоголятом натрия в этом случае менее удобна, чем в других. Повидимому, происходит разрушение циклических нитросоединений, так как однажды из 263 г смеси нитро получено только 129 г третичного нитро и 58 г вторичного, состоявшего преимущественно из нитрогексана.

Ввиду медленности растворения вторичного нитро даже в концентрированном едком ка́ли и возможного при этом разложения, так как обработка щелочью ведется при нагревании, мы остановились в последнее время на употреблении лишь $^1/_4$ части натрия в виде алкоголята, остальная же щелочь прибавлялась в виде концентрированного раствора едкого натра в значительном избытке. Сначала густой алкоголят смешивается со всем количеством нитро, затем при тщательном взбалтывании постепенно приливается водная щелочь. Образующаяся эмульсия дает достаточное соприкосновение нитропродукта с щелочью, чтобы все вторичное нитро перешло в раствор.

ТРЕТИЧНЫЙ МЕТИЛНИТРОПЕНТАМЕТИЛЕН



$CH_3CNO_2CH_2CH_2CH_2CH_2$

При выделении третичного нитро не следует прибавлять очень много воды к щелочному раствору, и оно должно быть испытано на отсутствие в нем вторичного соединения. После двух фракционировок

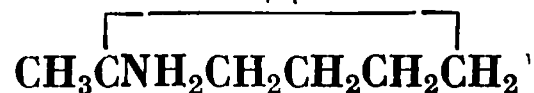
при 40 мм с дефлегматором продукта, полученного из фракции 71—73°, $W = 0{,}734$, от двух нитрований при 110—115°, главная часть кипела при 92°.

Третичное нитросоединение есть бесцветная жидкость с запахом камфарно-скипидарным. При 40 мм кипит при 92° без разложения, при $B = 755$ мм оно перегоняется с заметным разложением при 177° и температура постоянно повышается до 184°. Его $d_0^0 = 1{,}0568$, $d_0^{20} = 1{,}0400$, $d_{15}^{15} = 1{,}0453$.

Вес вещества при 0° = 0,9332, при 20° = 0,8184; вода при 0° = 0,8830, при 15° = 0,9229. 0,1946 г дали CO_2 — 0,3953; H_2O — 0,1570.

	Найдено:	Требуется для $C_6H_{11}NO_2$:
C	55,52%	55,81%
H	8,94	8,53

ТРЕТИЧНЫЙ МЕТИЛАМИДОПЕНТАМЕТИЛЕН



Амин получен восстановлением нитросоединения оловом и соляной кислотой. Если брать чистое третичное нитро, то высушенного амина получается 86% теоретического количества. Такой амин после сушки и кипячения над безводной окисью бария весь перегоняется при 113—115°. Из нефракционированного нитропродукта амин начинает кипеть с дефлегматором и погруженным термометром при 105° и незначительная часть перегоняется до 113°, а все остальное при 113—115°; большая часть при 114°.

Амин имеет сильный аммиачный запах, дымит на воздухе и легко растворяется в воде, которую он почти сполна отдает при перегонке над сплавленным KOH. Он кипит при 753 мм с погруженным термометром при 114°. Уд. в. $d_0^0 = 0{,}8367$, $d_0^{20} = 0{,}8197$.

Анализ дал следующее:

0,2440 г дали CO_2— 0,6484, H_2O — 0,2921.

	Найдено:	Требуется для $C_6H_{12}N$:
C	72,46%	72,72%
H	13,32	13,13

Для приготовления солей взята фракция 114—115°.

Хлористоводородная соль легко растворима в воде и из горячих очень концентрированных растворов кристаллизуется в длинных белых иглах, которые после сушки при 110° плавились выше 240° с разложением, отчасти возгоняясь. Точно так же содержалась соль, приготовленная пропусканием сухой соляной кислоты в раствор амина в сухом петролейном эфире, причем она получается как белый порошок. Она не вращает плоскости поляризации.

Хлороплатинат $(C_6H_{14}NCl)_2PtCl_4 + XH_2O$ из горячих растворов получается в виде тонких желтых пластинок. При свободном испарении образуются превосходные блестящие оранжевые октаедры и тетраэдры. Эти кристаллы содержат кристаллизационную воду и медленно выветриваются на воздухе в желтый порошок. В воде и слабом спирте соль легко растворима; в абсолютном алкоголе и эфире нерастворима. Выше 205° начинает чернеть и при 220° совершенно разлагается.

I. 0,2305 г высушенной при 105° октаедрической соли дали Pt 0,0734 = = 31,84% Pt.

II. 0,0794 г пластинки, высушенной при 110°, дали Pt 0,0255=32,11% Pt. Безводная соль Pt_{195}—32,06%.

Хлораурат получается в длинных светлооранжевых иглах при смешении довольно концентрированных растворов солей. Из горячих растворов получается в красивых, очень длинных иглах, выветривающихся с изменением в цвете. Он растворяется легко в спирте и эфире; в воде растворим умеренно при обыкновенной температуре и гораздо

легче в горячей. Промытая холодной водой и высушенная при 110° соль плавится при 172—174° с разложением.

0,1200 г высушенной при 110° соли дали 0,0539 г Au [3], что отвечает 44,91%. Безводная соль содержит Au 44,87%.

Бромистоводородная соль легко растворима в воде. При испарении водных растворов в эксикаторе получаются длинные иглы.

Бромаурат образуется в виде мелких темных чешуек при смешении довольно концентрированных растворов бромного золота с бромистоводородной солью. При кристаллизации из холодного раствора образуются крупные пластинки, похожие на кристаллы иода. При нагревании с водой они сначала плавятся в черное масло, которое медленно растворяется при помешивании. В спирте и эфире соль легко растворима, а в воде умеренно.

ТРЕТИЧНЫЙ МЕТИЛПЕНТАМЕТИЛЕНОЛ



$CH_3COHCH_2CH_2CH_2CH_2$

Значительной концентрации растворы совершенно нейтральных солей — 25 г хлористоводородной соли амина т. к. 114—115° и полуторного теоретического количества азотистокислого калия — начинают реагировать уже при слабом нагревании. После часового кипячения образовавшийся слой был отогнан и затем кипячение с повторенными отгонками продолжалось еще 31 час. Дистиллят подкислен серной кислотой для нейтрализации свободного амина и насыщен глауберовой солью. Отделенный маслообразный слой кипятился с небольшим количеством едкого кали для разрушения азотистого эфира, причем он значительно побурел. После промывки небольшим количеством воды и отгонки большей части содержавшегося в нем непредельного углеводорода, при сушке сплавленным поташом, алкоголь отчасти закристаллизовался в длинные иглы. Затем разведенный равным объемом абсолютного эфира он сушился еще безводной глауберовой солью, так как сушка баритом и натрием невозможна, ибо щелочи довольно легко разрушают алкоголь. После отгонки с

дефлегматором большей части эфира получены следующие фракции: 1) до 70° и 2) 70—105° — состояли преимущественно из углеводорода, алкоголя и небольшого количества эфира; 3) 105—130°; 4) 130—132° и 5) 132—135° — кристаллическая при обыкновенной температуре. Чтобы убедиться, что непостоянство температуры кипения не зависит от присутствия влажности, две последние фракции сушились безводным купоросом с прибавлением небольшого количества абсолютного эфира. Но после 5 часов, при частом взбалтывании, соль нисколько не изменилась в цвете. При фракц⟨ионировании⟩ с дефлегматором фракция до 132° не кристаллизуется даже при 0°; 132—134° кристаллизовалась при обыкновенной температуре, а главная фракция 134—135° — уже во время перегонки в приемнике. Начало застывания ее 30°. Так как при сожжении этой фракции оказался недостаток углерода около 1%, а водорода около 2%, то кристаллический алкоголь был отжат на холоду, при —10°, прессом. Такой алкоголь при перегонке из Вюрцевской колбочки при погруженном термометре начал кипеть при 133° и главная часть перегонялась 135—136°. Остаток побурел.

Анализ фракции 135—136° дал следующее:

0,2112 г дали CO_2 — 0,5551 г и H_2O — 0,2341.

Получено:	$C_6H_{12}O$ содержит:
C 71,68%	C 72%
H 12,31	H 12

Алкоголь этот есть вещество кристаллическое с запахом, очень сходным с триметилкарбинолом. Он кипит при погруженном термометре при 135—136°, B = 749 мм. Начало застывания 32°. При медленном и спокойном застывании он образует иглы до 2 см длины. Вещество это очень изменчиво при различных условиях. Едкие щелочи растворяются в нем, но уже около 100° алкоголь сильно буреет и еще более при кипении. То же замечается и с металлическим натрием, растворяющимся только при нагревании. При кипячении с безводным баритом алкоголь 134—135° без поправки тоже сильно побурел,

а при перегонке над баритом кипение начинается около 100°, и до 134° переходит довольно значительная часть. При повторных перегонках с дефлегматором всегда довольно значительная часть отходит при более низкой температуре, и если собирать весь перегон вместе, то точка застывания дистиллята всегда лежит ниже, чем у взятого для перегонки вещества. Это обстоятельство, а также отсутствие воды во фракции, кипящей при 130°, заставляют думать, что при перегонке алкоголь изомеризуется и хотя анализированный продукт имеет состав алкоголя, но он не представляет однородного вещества. На это указывает и то обстоятельство, что застывание его происходит при постоянном понижении термометра и при обыкновенной температуре кристаллы заметно пропитаны жидкостью. Это не препятствует считать 135—136° за т⟨емпературу⟩ к⟨ипения⟩ кристаллического изомера, между тем как жидкий изомер кипит, повидимому, около 130°.

Существование физически изомерных форм здесь представляется возможным, принимая во внимание аналогичные случаи, хотя частица алкоголя и не содержит вполне асимметрического углерода. Так, парадикарбонафтеновые кислоты (гексагидротерефталевые) и параметилгептанафтеновая кислота известны в двух стереоизомерных формах. Будущим исследованиям принадлежит разделение изомерных алкоголей; теперь же заметим еще, что постоянство т⟨емпературы⟩ кипения амина, взятого для приготовления спирта, делает мало вероятным существование в нем изомеров строения.

ТРЕТИЧНЫЙ ХЛОРИД



Крепкая дымящая соляная кислота действует на алкоголь уже при обыкновенной температуре с значительным разрушением вещества. Жидкость все более и более буреет, при нагревании же сильное разложение начинается уже при 90°, а при 100° с избытком соляной кислоты в течение 12 часов весь алкоголь превратился в черную углистую массу, содержавшую очень незначительное количество хлорида, который по разбавлении водой может быть отогнан с водяным

паром. Менее сильно разложение, если алкоголь нагревать с двумя частицами дымящей соляной кислоты не выше 85° не долее трех часов. При фракционировке очищенного и высушенного хлорида с дефлегматором до 122° термометр поднимается очень быстро и большая часть кипит при 122° с сильным разложением; дистиллят содержал соляную кислоту.

Хлорид есть бесцветная жидкость легче воды с резким запахом. Он кипит с погруженным термометром при 122—123° (B = 747 мм), значительно разлагаясь на C_6H_{10} и соляную кислоту. Под давлением несколько больше атмосферного он при 135° вполне разложился, но при 439—351 мм перегоняется без разложения при 97—98°.

МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕН 1.2



Один из четырех возможных изомеров строения 1.1, 1.2, 2.3 и 3.4, а именно углеводород 2.3 $CH_3CHCH = CHCH_2CH_2$ получен Земмлером* из β-алкоголя с хлористым цинком, и вероятное его строение выведено из окисления его в α-метилглутаровую кислоту. Этот углеводород кипит при 69—71°.

Как упомянуто выше, при получении из амина третичного спирта образуется значительное количество непредельного углеводорода. Промытый тщательно водой и высушенный сплавленным поташом, углеводород после кипячения над натрием был ректифицирован с дефлегматором. От 68° до 72° перегналось несколько капель с содержанием эфира. Затем почти все кипело при 72°, и только под конец перешло несколько капель до 73°.

Этот углеводород имеет довольно резкий запах, не имеющий, однако, ничего общего с обыкновенным горчичным маслом, как углеводород Земмлера. Он кипит при 72° с погружен⟨ным⟩ термометром, B = 754 мм. Его d_0^0 = 0,7879, d_0^{20} = 0,7758. При третичном положении NH_2 он не может иметь иного строения как 1.2.

* F. W. Semmler, Ber., 1893, *26*, 777.

Интересно его отношение к HCl. При смешении его с 6 об⟨ъемами⟩ слабо дымящей соляной кислоты температура поднялась до 28° и через 5 минут углеводород позеленел, а кислота почернела. Спустя сутки весь углеводород исчез, но хлорида, как показала перегонка с водой, не получилось и следов, а только черные хлопья.

ОХЛОРЕНИЕ НЕФТЯНОГО УГЛЕВОДОРОДА

Хлор действовал при довольно сильном затенении на углеводород над водой. Бралось по 50 г углеводорода, всего же 200 г с т. к. 70—72° d_{15}^{15} W=0,716. Сначала хлор поглощается, и температура углеводорода постепенно повышается. При 40° наступает быстрая реакция с обесцвечиванием и разогреванием до 70°. После охлаждения до обыкновенной температуры явление это повторяется. Совершенно правильно идет реакция, если температуру углеводорода поддерживать при 45°. Хлор вполне поглощается, тотчас вступая в реакцию, так что струя хлора может быть очень быстрая.

Опыт охлорения производился прежде, чем нам сделалось известно свойство третичного хлорида разлагаться при перегонке. Последнее наблюдение послужило потом к объяснению загадочных явлений, замеченных при многочисленных фракционировках продуктов охлорения. Самая большая фракция кипела при 125—127,5°. Низшие фракции, от 100° до 125°, с каждой перегонкой более и более уменьшались, выделяя каждый раз значительное количество продукта около 70°, причем постоянно замечалось образование HCl, которое было особенно обильно при первых фракционировках. Узнав о непостоянстве хлорида, мы перегнали несколько граммов вещества, оставшегося после 8 дефлегмаций и кипевшего при 120—125°. Опять много отогналось от 70 до 115°, когда стало заметно появление HCl. Дистиллят 115—120° был сильно кисел, а 120—127° (преимущественно 122—123°) содержал уже много соляной кислоты. При 349—351 мм он перегонялся главным образом при 97—98° без разложения. Таким образом, почти весь наш третичный $C_6H_{11}Cl$ разложился на HCl и непредельный C_6H_{10}, в присутствии которого потом

нетрудно было убедиться во всех низших фракциях. Разложение начинается уже ниже т⟨емпературы⟩ кипения хлорида, около 115°, и, как показала перегонка под уменьшенным и под увеличенным давлением, есть функция температуры.

Из оставшихся неразложенными хлоридов большая часть кипела при 125—127° (25 г), $B = 756$ мм. Затем фракции распределялись так: 127—129°—10,5 г, 129—131°—5,5 г, 131—133°—12 г, 133—135°—9 г. Так как первоначальный углеводород, кроме метилпентаметилена, содержал около 25% нормального гексана, то первая фракция могла состоять из его вторичных α- и β-хлорида. Точки кипения этих хлоридов с точностью не известны, но должны быть или в этих пределах или очень близки к ним. В этой фракции могли также быть вторичные хлориды метилпентаметилена или смесь циклических и парафиновых производных. Анализ показал, что мы имели преимущественно циклический хлорид, а исследование непредельных углеводородов разъяснило его строение:

Получено:	$C_6H_{11}Cl$	$C_6H_{13}Cl$
C 60,39%	60,75%	60,16%
H 9,57	9,28	10,78

Уд. в. $d_0^0 = 0{,}9281$, более высокий, чем у вторичных хлоридов гексана, именно у α вторичного ⟨уд. в.⟩ 0,871 при 24° и пинаколинхлорида ⟨уд. в.⟩ 0,8991 при 0°, указывает тоже на присутствие циклического хлорида.

Полученный из фракции 125,5—127° посредством хинолина непредельный углеводород почти весь кипел при 69—70°, $B = 756$ мм. Он содержал:

	C_6H_{10}	C_6H_{12}
C 87,55%	87,89%	85,71%
H 12,67	12,19	14,28

Уд. в. $d_0^0 = 0{,}7952$ указывает на присутствие гексилена $d_0^0 = 0{,}699$, т. к. 67°, отвечающего α-хлориду. С дымящей HCl углеводород через несколько дней почти весь разрушился. Это указывает на то, что он

состоял большею частью из нафтилена 1.2, образовавшегося на счет вторичного α-хлорида метилциклопентана:



$$CH_3CHCHClCH_2CH_2CH_2 - HCl = CH_3C = CHCH_2CH_2CH_2.$$

При охлорении фракции углеводорода 72—74°, содержавшей менее гексана, получено гораздо менее фракции 125—127°—17,5 г (B = 760 мм) и, напротив, гораздо более ⟨фракции⟩ 127—129° — 50,5 г. Величины фракций и их удельные веса W расположились так:

125—126°	0,923	5 г
126—127°	0,926	12,5
127—128°	0,931	26,5
128—129°	0,937	24
129—130°	0,944	17
130—131°	0,949	17,5
131—132°	0,955	13
132—133°	0,958	12
133—134°	0,960	11,5
134—135°	0,961	5
135—136°	0,969	7

Фракция 127—129° по анализу дала C—60,34%, H —10,10%. Она содержит более гексанхлорида, чем предыдущая, на что указывают также и свойства полученных из нее непредельных углеводородов. В то же время довольно быстрое возрастание удельных весов до фракции 131—132° указывает на постоянно увеличивающееся количество первичного гексилхлорида, которому Шорлеммер дает т. к. 133°*, а может быть, также и первичного хлорида метилпентаметилена. Но остается непонятным, почему присутствие циклического хлорида во фракции 125—127° не выразилось повышением ее удельного веса.

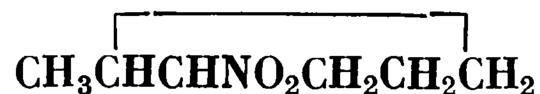
Полученные из 24 г хлорида 128—129° 16 г непредельного углеводорода при фракционировке дали с т. к. 65—67° около 4 г; 67—69° около 8 ⟨г⟩ и 69—72° около 4 г. При смешении с соляной кислотой всего

* К сожалению, удельного веса, этого важного признака, часто не дается, но по некоторым, впрочем немногим, данным можно думать, что первичные хлориды имеют более высокий удельный вес.

более, как и следовало ожидать, изменялась фракция 69—72°, содержавшая нафтилен 1.2. Но во всех фракциях осталось много частью неизмененного, частью вошедшего в соединение гексилена. Присутствие гексилена (т. к. 65°) указывает на то, что здесь была смесь двух гексиленов: метилпропилэтилена т. к. 67° и, вероятно, неизвестного еще диэтилэтилена, который должен кипеть ниже 67°. Он мог образоваться из хлорида $CH_3CH_2CHClCH_2CH_2CH_3$ одновременно с обыкновенным гексиленом. Точка кипения такого хлорида должна быть около 125°.

Общий вывод из изучения продуктов охлорения тот, что третичный хлорид метилпентаметилена следует получать фракционировкой под уменьшенным давлением, но вообще разделение образующихся монохлоридов затруднительно. Получение из хлоридов 125—127° и 127—129° C_6H_{10} с т. к. 70—72° строения $CH_3C = CHCH_2CH_2CH_2$, как это видно из его способности разрушаться с соляной кислотой, указывает на несомненное присутствие хлорида $CH_3CHCHClCH_2CH_2CH_2$, из которого он может образоваться. Следовательно, хлорид этот должен кипеть около 126°.

ВТОРИЧНЫЙ *о*-МЕТИЛНИТРОПЕНТАМЕТИЛЕН



Полученный из фракции 71—73° при 110—115° и растворившийся в щелочах нитропродукт при нейтрализации уксусной кислотой и перегонке с водяным паром с избытком борной кислоты почти сполна получается обратно, например, из 66 г получено 58 г. При 40 мм бóльшая часть перегналась при 97—99°. При 758 мм без дефлегматора бóльшая часть кипела при 184—185°, но с заметным разложением; с дефлегматором разложение еще сильнее. Вторичный нитрогексан кипит при $B = 758$ мм при 176° без разложения. Нитропродукт, перегнанный под уменьшенным давлением, совершенно бесцветен; при обыкновенном давлении слегка желтый. Запах его напоминает анисовое масло и отчасти нитробензол. В воде нерастворим. Как сырое, так и

фракционированное вещество не дает реакции на первичный нитропродукт. Его $d_0^0 = 1{,}0462$, $d_0^{20} = 1{,}0296$. Анализ:

0,1512 г дали CO_2 — 0,3094, H_2O — 0,1181, что отвечает: C — 55,75%; H — 8,68%. $C_6H_{11}NO_2$ содержит: C — 55.81% и H — 8,53%.

ВТОРИЧНЫЙ *o*-МЕТИЛАМИДОПЕНТАМЕТИЛЕН



Для восстановления оловом и соляной кислотой взято 40 г нефракционированного нитропродукта, полученного из углеводорода 70—73°, так как амин можно с удобством фракционировать при обыкновенном давлении.

При перегонке над свежесплавленным KOH при погруженном термометре 28 г амина бо́льшая часть перегонялась при 120—122,5° и очень немного при 118—120° и 122,5—124°. При новой фракционировке главной части с дефлегматором при погруженном термометре над BaO получено 2,5 г при 118—120°, остальное при 120—122°, большая часть 121—122°. Выше температура не поднялась, и остаток составлял только то, что было в дефлегматоре.

Вторичный амин растворяет в себе воду, он сам довольно трудно растворим в воде и легко отдает ее при кипячении на свежесплавленном KOH. Запах его сильный аммиачный, отчасти напоминающий кониин. Не дымит на воздухе. Он остается бесцветным только в запаянных трубках, при доступе воздуха желтеет и сильно разъедает пробку. Он кипит при 738 мм при 121—122°. Фракция 120—122° имеет $d_0^0 = 0{,}8179$, $d_0^{20} = 0{,}8006$.

Вес амина при 0° = 0,6528 г; при 20° = 0,6390.
» воды » 0° = 0,7981 г.

Так называемый β-гексиламин $CH_3CHNH_2CH_2C_3H_7$, по Яну, кипит при 118°, с поправкой, по М. Коновалову — при 116—118°. *o*-Амин имеет значительно более низкий удельный вес, чем *m*-амин и кипит ниже его на 2°. Соли их тоже различны.

Хлористоводородная соль при тщательном удалении избытка соляной кислоты трудно кристаллизуется из крепких растворов в мел-

ких иголочках, расплывающихся при отжимании между бумагой и при сушении при 100°. В большинстве случаев она образует вазелинообразную массу, в которой замечаются отдельные или собранные в пучки иголочки. Она не вращает плоскости поляризации.

Хлороплатинат $2C_6H_{11}NH_3Cl + PtCl_6$. Соль эта легко растворима в воде, и крепкий раствор хлорной платины не дает вначале осадка даже в концентрированном растворе хлористоводородной соли, потому что образуется еще более растворимая соль, вероятно, формулы $4C_6H_{11}NH_3Cl + PtCl_4$*.

Из горячих крепких растворов при охлаждении получаются зернистые темножелтые кристаллы. Из более слабых горячих растворов при медленном охлаждении получаются иголочки, собирающиеся в дендритовидные пучки. Соль не содержит кристаллизационной воды и начинает разлагаться при 240°. В холодном абсолютном спирте растворяется мало, при продолжительном кипячении гораздо легче, но не выделяется снова при охлаждении.

0,1770 г дали 0,0566 г Pt — 31,97%, требуется 32,10%.

Хлороаурат + H_2O в воде тоже легко растворим. Как из концентрированных, так и более слабых теплых растворов кристаллизуется бледножелтыми листочками. При 100° отчасти расплывается в своей кристаллизационной воде и спекается, принимая темнооранжевую окраску. Содержит одну частицу кристаллизационной воды, которую теряет почти сполна в эксикаторе. В эфире и алкоголе растворяется легко; 0,480 г высушенной при 100° соли дали 0,215 Au—44,79%, по теории 44,87%.



---

* Чтобы убедиться, что платины прибавлено достаточно, следует значительно выпарить раствор двойной соли и высушить в эксикаторе. Если окажутся белые кристаллы, то прилить в избытке хлорной платины. Как в этом, так и во многих других подобных случаях замечено, что избыток свободной хлористоводородной соли увеличивает растворимость хлороплатината.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕПТАНАФТИЛЕНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ[1]

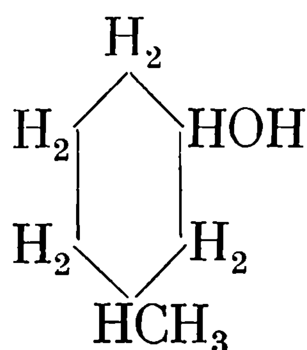
(При участии Е. Пржевальского)

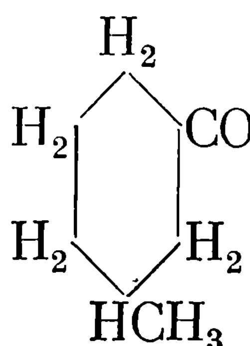
Журнал Русского физико-химического общества, 1903, *35*, 1049—1072

В настоящей статье мы излагаем общие выводы, к которым привело нас изучение моногалоидных производных гептанафтена и различных гептанафтиленов. Экспериментальная часть касается только окисления нафтиленов и полученных из них с помощью серной кислоты алкоголей. Подробное описание галоидангидридов, исследование которых уже достаточно закончено, а равно как и нафтиленов, мы, за недостатком времени, откладываем до другого раза.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Исходными продуктами служил метилциклогексанол, получаемый восстановлением метилциклогексанона, происходящего из пулегона. Этим двум соединениям придается, как известно, строение



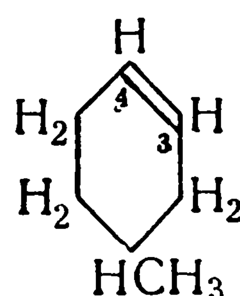


и название β-производных.

Галоидные производные приготовлялись действием кислот на алкоголь.

Соображая ниже изложенные результаты окисления нафтиленов, а также изучение продуктов присоединения к ним серной кислоты, приходим к следующим выводам:

1) Гептанафтилен, получаемый из ксантогенового эфира β-алкоголя, имеет строение:

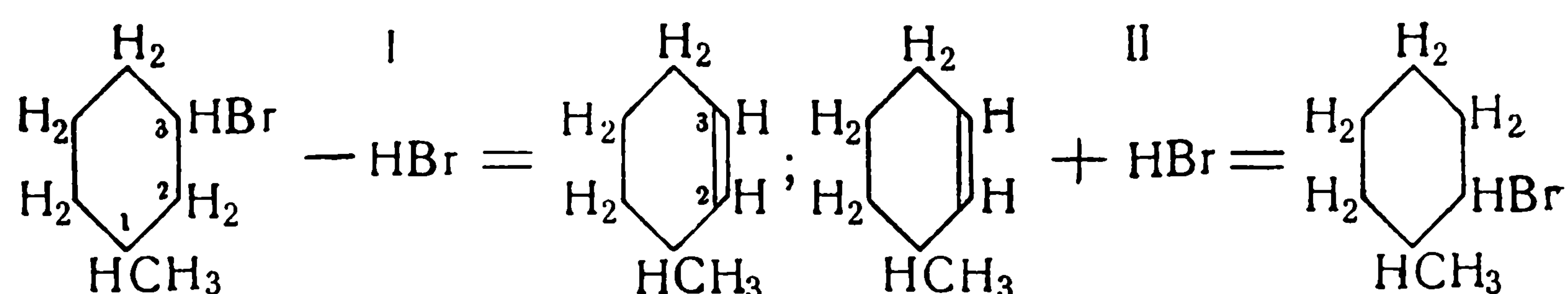


То же строение имеет нафтилен из фталевого эфира, как показывают исследования, которые будут публикованы впоследствии. Гептанафтилены из галоидангидридов алкоголя и из щавелевого эфира представляют смеси, состоящие преимущественно из нафтилена 3.4, с примесью изомера 2.3.

2) Образование из бромида и вообще из галоидангидридов β-метилгексанола преимущественно того же нафтилена 3.4, как и из ксантогенового эфира, доказывает несомненно, что при действии галоидоводородных кислот на β-алкоголь получаются преимущественно β-галоидангидриды. Присутствие в них постоянных и непостоянных соединений зависит не от структурной изомерии, а от стереоизомерии.

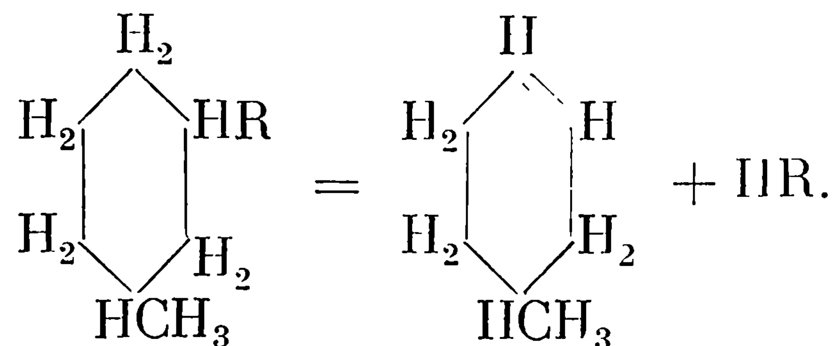
Но рядом с β-производными, вероятно, получаются также в небольшом количестве α-производные как продукт изомеризации вследствие отщепления галоидоводорода, отчасти в направлении 2.3, и вновь присоединения к образовавшемуся нафтилену в обратном порядке. Эта изомеризация совершается, конечно, на счет непостоянных галоидангидридов, легко распадающихся при нагревании. Но они изомеризуются не сполна, а лишь в большем или меньшем количестве в зависимости от условий реакции, главным образом температурных. Иначе получалось бы гораздо более нового изомера,

чем это наблюдается в действительности. При низкой температуре изомеризации меньше, чем в том случае, когда галоидоводород действует на алкоголь при нагревании. Такая изомеризация предполагает образование во время реакции свободного нафтилена 2.3. Нафтилен был действительно найден в сыром бромиде и иодиде, хотя по незначительному количеству строение его не могло быть исследовано. Изомеризация эта выражается следующими формулами:



3) Весьма возможно, что отщепление в направлении 2.3 совершается отчасти также во время приготовления нафтилена, при действии на β-галоидангидрид щелочей. В общем, образование нафтилена 2.3 совершается, вероятно, как на счет присутствующего в сыром бромиде α-соединения, так и во время превращения β-бромида в нафтилен щелочью.

4) Так как нафтилен 3.4 получается как из эфиров β-алкоголя (ксантогенового, фталевого, щавелевого), так и из его галоидангидридов, то отсюда вывод тот, что *отщепление от β-соединений идет по преимуществу в сторону противоположную от углерода, находящегося под ближайшим влиянием метила.* Например, обозначив через R кислотный радикал или галоид:



Напротив того, присоединение совершается в обратном порядке, т. е. электроотрицательные элементы и группы присоединяются к углероду, находящемуся под ближайшим влиянием боковой цепи. Вслед-

ствие этого нафтилен $\gamma\delta$ (3.4), присоединяя галоидоводород, дает те же β-галоидангидриды, т. е. по нашему обозначению 3, от которых он произошел. Нафтилен $\beta\gamma$ (2.3) дает α-производное (по нашему обозначению 2). В том же порядке распределяются H и $SO_2{}^{O'}_{OH}$, как это видно из перехода нафтилена 3.4 в серноалкогольную кислоту, отвечающую обыкновенному метилгексанолу, т. е. 3. Вероятно, поэтому же из хлорида с уксуснокалиевой солью в присутствии уксусной кислоты получается эфир, не имеющий постоянной температуры кипения. Нами найдено, что нафтилен 3.4 довольно легко присоединяет уксусную кислоту; так же, вероятно, содержится и нафтилен 2.3, образование же нафтиленов из хлорида при реакции с уксусной кислотой доказано опытом, следовательно, для образования изомерных уксусных эфиров существуют тут все необходимые условия. Такой порядок присоединения с особенной ясностью выразился в реакции смеси нафтиленов 2.3 с 3.4 с серной кислотой, давшей в результате α- и β-алкоголи.

Эти направления реакций могут быть выражены таким общим положением. *В простейшей форме шестичленного циклического углеводорода с одним замещающим радикалом влияние последнего выражается в том, что как при отщеплении водорода вместе с галоидом или какой-либо группой, так и при присоединении веществ, содержащих подвижный водород, последний отнимается от углерода или присоединяется преимущественно к углероду, находящемуся под более отдаленным влиянием боковой цепи, а электроотрицательные элементы присоединяются к углероду, ближайшему к метилу.*

Относительно порядка присоединения следует заметить, что для циклических соединений повторяется, следовательно, то общее правило *соседства присоединения*, которое так часто замечается у алифатических соединений. Электроотрицательная часть становится ближе к влияющему элементу или группе, водород же дальше. Тот же порядок отщепления и присоединения можно ожидать для аналогичных соединений, содержащих пяти- и семичленные кольца, и т. п.

Общий закон взаимного влияния получает в этих фактах новое подтверждение и новую обширную область для своего применения.

5) Переход от β-метилгексанола к α-метилгексанолу можно считать осуществленным с помощью реакции между серной кислотой и нафтиленом 2.3.

Пользуясь этими результатами, представляется теперь возможность определить вероятное строение хлоргидрина, полученного Вл. Марковниковым и Г. Стадниковым*. Во всех известных случаях присоединения хлорноватистой кислоты к олефинам распределение между двусвязанными углеродами совершается так, что гидроксил присоединяется к тому же углероду, к которому становится галоид и группа SO_4H, когда к олефину присоединяются галоидоводороды и серная кислота. То же, весьма вероятно, происходит и с циклическими непредельными частицами. Формула хлоргидрина гептанафтилена 3.4, следовательно, будет: (Cl, OH, CH_3), а происходящего от него хлорокетона (Cl, O, CH_3), гликола (OH, OH, CH_3), окиси (O, CH_3). В образующемся одновременно, но в меньшем количестве, хлоргидрине и его производных элементы распределены в обратном порядке.

Особо произведенные исследования показали, что серная кислота только своим прикосновением изменяет вращение γδ-нафтилена, уменьшая его пропорционально времени прикосновения.

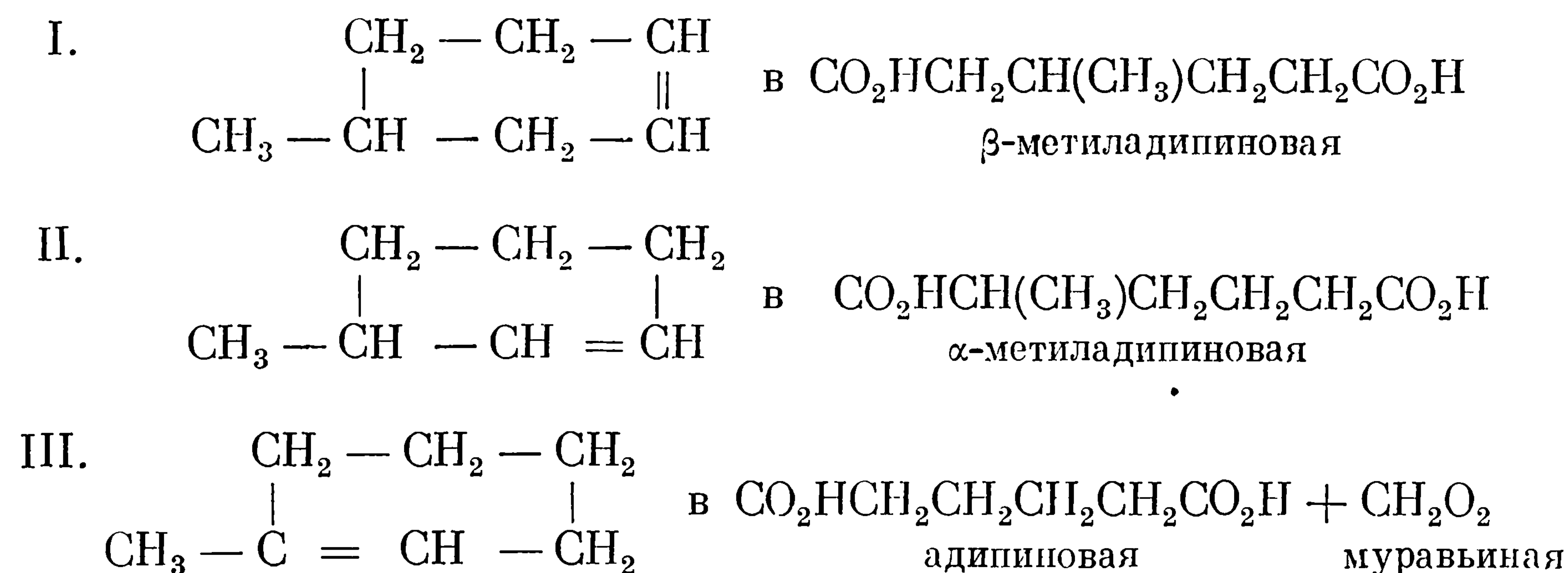
ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

Исследование продуктов присоединения галоидоводородных кислот к гептанафтилену, т. к. 103°, полученному из бромида, показало,

---

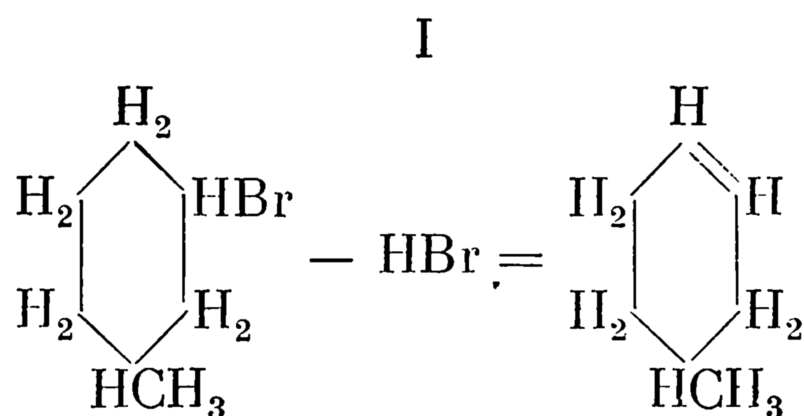
* В. В. Марковников, Г. Л. Стадников, ЖРХО, 1903, *35*, 389.

что получается обратно смесь тех же галоидангидридов, из которых углеводород получается отнятием галоидоводорода. Получается преимущественно постоянный галоидангидрид, перегоняющийся почти без разложения при обыкновенном давлении, с большим или меньшим количеством непостоянного, сильно разлагающегося при перегонке. Для определения положения галоида в частице, за трудностью переходов галоидангидридов гептанафтена в производные с точно определенным строением, приходится прибегать к косвенному способу, а именно к превращению галоидангидрида в нафтилен и к окислению последнего. Три теоретически возможные гептанафтилена должны при этом переходить в двуосновные кислоты:

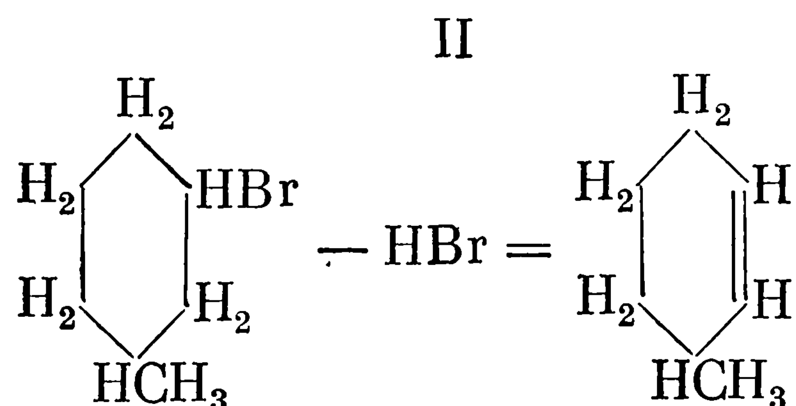


Этим путем не получается, однако, ответа, не вызывающего сомнений, так как отщепление галоидоводорода может идти одновременно в двух направлениях и получающаяся при этом смесь изомерных нафтиленов не поддается разделению:

I



II



В некоторых случаях углеводород имеет постоянную точку кипения или кипит в пределах только одного градуса и его можно бы принять за индивидуальное вещество. Однако при различных приготовлениях одним и тем же путем получается иногда незначительная разница в точке кипения, но всегда весьма значительная в угле вращения. Это заставляет подозревать, что имеешь дело со смесью изомеров структурных. Приходится окислять в таком случае углеводород, не имея полной уверенности в его однородности. Если вопрос состоит в том, чтобы решить, содержится ли вообще в смеси нафтилен известного строения, то этот метод может в некоторых случаях дать удовлетворительный ответ, как будет описано ниже. Но для нас было важно определить если не количественное, то по крайней мере *преимущественное направление*, в котором происходит отщепление галоидоводорода или других групп, а также и их присоединение. Требовалось, следовательно, знать хотя бы относительные количества нафтиленов. В этом случае метод окисления нафтиленов не может дать ответ достаточно точный, ибо приходится судить о количестве того или другого нафтилена по количеству получающихся при окислении α- и β-метиладипиновых кислот. Но это довольно трудно, потому что физические свойства обеих кислот, а равно и известных ныне их производных весьма сходны и α-кислота вообще еще очень мало исследована. Сверх того, при окислении всегда образуются в довольно значительном количестве еще другие кислоты, делающие невозможным количественное определение. Вследствие этих причин рядом с окислением мы предприняли изучение продуктов присоединения к нафтилену серной кислоты и получили результаты, пополняющие друг друга и вполне разрешающие поставленные вопросы.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ НАФТИЛЕНОВ

Окисление нафтилена из бромида. Для окисления взят нафтилен, приготовленный из бромида с алкогольным едким кали. Он кипел при 734 мм 101—103°, главным образом при 102°, и имел $[\alpha]_D = +73°57'$. 24 г углеводорода окислялись 500 куб. см азотной кислоты, уд. в. 1,40, помещенной в реторту с обратным холодильником. Углеводород приливался из капельной воронки по мере исчезновения в реторте и обратном холодильнике зеленых капель. Реакция идет только при нагревании почти до 100°. Затем жидкость кипятилась около двух часов; потом бо́льшая половина ее отгонялась, и остаток выпаривался на водяной бане до совершенного удаления летучих кислот. Он застывал при охлаждении в кристаллическую массу, совершенно такую же, какая получается при окислении β-метилгексанона. Она растворялась в холодном бензоле для удаления нерастворимой щавелевой кислоты, но ее не оказалось.

После удаления бензола сначала на водяной бане, а потом в воздушной бане при 110°, кислоты при перегонке при 30 мм дали такие же фракции, как при перегонке сырой β-метиладипиновой кислоты, а именно: 1) 135—175° — 5 г, 2) 175—205° — 2,7 г, 3) 205—225° — 3,8 г, 4) 225—232° — 3,2 г. Последняя фракция превращена в дианилид кипячением в течение 3 часов с двойным против теории количеством свежеперегнанного анилина. Колба затыкалась пробкой с прямой стеклянной трубкой для удаления образующейся воды. Затем большая часть свободного анилина отогнана* в масляной бане и оставшаяся при охлаждении бурая кристаллическая масса промыта сначала слабой соляной кислотой и водой, а затем для удаления моноанилида слабым едким натром. Моноанилида оказалось очень немного. При перекристаллизовке из горячего спирта, взятого в избытке, получались кристаллы, еще значительно окрашенные. После кипячения

---

* Во избежание окисления анилина в бурое вещество, сильно загрязняющее продукт, кипячение следует вести в отсутствие воздуха и избыток анилина не отгонять.

их спиртового раствора с животным углем выпали, при неполном охлаждении, слегка окрашенные игольчатые кристаллы, плавившиеся при 202° и застывавшие при 195°; далее осели кристаллы с точкой плавления 202°, застывания 192°. Дианилид β-метиладипиновой кислоты с тем же термометром плавился при 198—199°. Столь значительная разница в точке плавления заставила искать дианилид с настоящей т⟨очкой⟩ пл⟨авления⟩ в маточном растворе от первой кристаллизации. Для этого спирт был выпарен и сильно окрашенный остаток, содержащий смолистые вещества, обработан кипящим бензолом, в котором растворяется большая часть красящих веществ и очень мало дианилида, выпадающего при охлаждении. То, что не извлекается бензолом, уже не обесцвечивается в спиртовом растворе даже самым сильным углем. Промытые бензолом кристаллы после двух кристаллизаций из горячего спирта дали вещество с точкой плавления 200—203°, преимущественно 202—203°. Только из маточного раствора по испарении половины алкоголя удалось получить небольшое количество с т. пл. 196—198°, но кристаллы были желтоваты. За исключением последних все кристаллы смешаны вместе и перекристаллизовывались из горячего 80% спирта. Кристаллы, осевшие при неполном охлаждении раствора, плав⟨ятся при⟩ 203—204,5°, а выделившиеся при окончательном охлаждении — при 198—201°.

Первые кристаллы дали при анализах:

C — 73,45%; N — 9,35%, водород потерян.

Требуется для дианилида β-метиладипиновой кислоты C — 73,49%, H — 7,14%; N — 9,05%.

Очевидно, мы имели особое стереоизомерное видоизменение дианилида. Кристаллы его, короткие белые тонкие четырехсторонние призмы, ничем не отличаются по виду от обыкновенного дианилида. Но они несколько труднее растворимы в спирте и плавятся 203—203,5°. С целью получения в большем количестве обыкновенного дианилида, а также дианилида α-метиладипиновой кислоты, если последняя находилась в продуктах окисления, фракция кислот, кипевшая 205—225°, тоже превращена в дианилиды. После удаления

избытка анилина и моноанилида и обработки кипящим бензолом, оставшийся продукт имел точку плавления, доходившую до 202°. Испытано было разделение анилидов посредством фракционированного осаждения из горячего раствора в крепком спирте водой. Таким образом получено три фракции кристаллов: 1) небольшая фракция плавилась 197—200°; 2) 193,5—196,5° и 3) 186,3—188,5°. После отгонки части спирта из маточного раствора полученные в очень небольшом количестве кристаллы, плав⟨ление⟩ 187 — 196°, спекание около 180°. После повторения несколько раз этой операции с двумя первыми фракциями действительно удалось получить с одной стороны в чистом виде новое видоизменение, совершенно резко плавившееся при 203—203,5°, без предварительного спекания, а также и обыкновенный дианилид, который плавился при 197—199°. Количество последнего, однако, было недостаточно для анализа; в нем, впрочем, не было надобности, так как ранее сделанный анализ смеси кристаллов дал результат, совершенно хорошо отвечающий составу дианилида метиладипиновой кислоты. Анализированные кристаллы плавились при 198—200° (0,1927 г вещества дали CO_2—0,5185; H_2O—0,1296, или C—73,39%, H—7,52%).

Но еще интереснее то, что удалось доказать присутствие α-*метиладипиновой* кислоты. После растирания и настаивания фракций с т. пл. 186—188,5° и 187—196° с 65% спиртом, взятым в количестве, недостаточном для полного растворения, фильтрат после упаривания части спирта дал иглы, *покрытые бородавками* из более мелких иголочек; эта смесь плавилась при 180—186° и при 181—183,5°, но спекание началось при 179° и 176°.

Такая кристаллизация с примесью бородавок характерна для смеси дианилидов β- и α-кислот, как это показано одним из нас*. Количество этих кристаллов было слишком незначительным, чтобы перекристаллизовкой получить их с т. пл. 174—175°, свойственной дианилиду α-кислоты.

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1903, *35*, 385.

Окисленный нафтилен состоял, следовательно, главным образом

из углеводорода строения γδ' или 3.4 [кольцо с двойной связью 4,3; CH_3] с небольшой при-

месью изомера 2.3 [кольцо с двойной связью 3,2; CH_3], и окисление шло по схемам I и II.

*Окисление нафтилена 3.4**. Для окончательного выяснения строения гептанафтилена из ксантогенового эфира 5,5 г углеводорода с т. к. 103° при 767 мм и $[\alpha]_D = + 99°45'$** были окислены 25 г хамелеона, растворенного в 800 г воды. Охлажденный окислитель приливался через капельную воронку к углеводороду, тоже охлажденному ледяной водой, в течение 7 часов при постоянном взбалтывании мешалкой. Затем взмешивание продолжалось 8 часов при обыкновенной температуре до обесцвечивания. После упаривания фильтрата до 300 куб. см прибавлено слабой серной кислоты в небольшом избытке против расчета, для переведения всего калия в сернокислую соль, насыщено сернокислым аммонием и извлечено эфиром. Промытая небольшим количеством воды эфирная вытяжка дала 7 г сырых кислот в виде кристаллической массы. При перегонке при 21 мм получились такие же фракции, какие получаются из продуктов окисления ментона, метилгексанона и т. п. 6 г дали: 1) немного полукристаллической массы, перешедшей при 190—210°; 2) 1 г при 210—220°; 3) 3,2 г при 220—230° и 4) 1 г при 230—245°. Три последние фракции кристаллические. После нескольких перекристаллизовок 3-й фрак-

* Окисление чистого нафтилена 3.4 было сделано при участии г-на Пономаренко, за что приношу ему искреннюю благодарность.

** Несколько более высокая <температура> <кипения> и более слабое вращение зависело от того, что углеводород недостаточно кипячен с натрием и содержал продукт окисления.

ции из горячей смеси 1 объема уксусного с 2 объемами петролейного эфиров получились мелкие иглы, совершенно напоминавшие β-метиладипиновую кислоту, что подтвердила и точка плавления. После сушки при 68° они плавились при 86—90°; при повторном плавлении 80—82°. Другая часть кристаллов плавилась при 80,5—85°. Смесь тех и других, всего 0,93 г, после двух часов кипячения с двойным против теоретического количеством анилина дала дианилид. После обычной промывки слабой соляной кислотой и щелочью и кипячения в спиртовом растворе с кровяным углем сразу получились кристаллы с т⟨очкой⟩ пл⟨авления⟩ дианилида β-метиладипиновой кислоты 201°; после новой перекристаллизовки — 200—201°. Такую т⟨очку⟩ пл⟨авления⟩ мы получали для дианилида кислоты, полученной окислением азотной кислотой не вполне однородного нафтилена.

Получение β-метиладипиновой кислоты из чистого гептанафтилена доказывает его строение, 3.4.

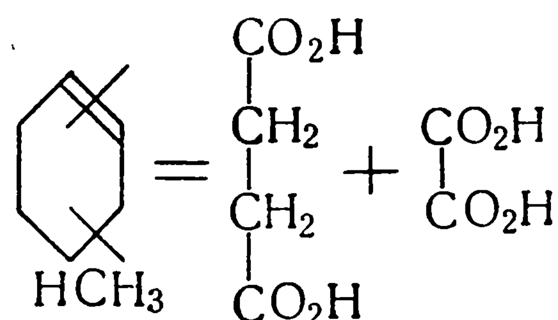
Мы сообщим здесь также результаты окисления ксантогенового нафтилена азотной кислотой ввиду некоторой разницы полученных результатов. 15 г (12 куб. см) нафтилена, т. к. 102,5—103° при 763 мм, $\alpha = +88°40'$, окислено 350 куб. см азотной кислоты уд. в. 1,4. Несмотря на то, что окисление велось, повидимому, при соблюдении условий, описанных выше, получилась в результате не кристаллическая масса, а сироп желтого цвета, издававший при нагревании едкий запах нитропродуктов. При разведении водой частью получалось трудно растворимое желтое масло. Всего получено 12 г. При перегонке при 18—20 мм замечалось явственное разложение. 1-я фракция перегонялась от 150° до 170°; 2-я 170—190° и 3-я 190—212°. Две последние фракции при новой перегонке при 16—19 мм дали: 1) 145—165°; 2) 165—188° и 3) 190—214°.

Последняя фракция была вновь фракционирована, и часть, перешедшая до 195°, присоединена к фракции 165—188° второй перегонки; еще получен перегон 200—213°, кипевший преимущественно при 210°. Он представлял желтый сироп.

Смешанная фракция 165—195° состояла наполовину из кристаллов. После отжатия на глиняной тарелке и перекристаллизовки из смеси

$^2/_3$ бензола и $^1/_3$ петролейного эфира получились белые игольчатые кристаллы с т. пл. 118—119°. По т‹емпературе› пл‹авления› это был янтарный ангидрид. После перекристаллизовки из горячей воды получилась янтарная кислота с т. пл. 184—185°. Серебряная соль ее дала 65,19% Ag. Янтарное серебро содержит 65,06% Ag.

Образование янтарной кислоты из нафтилена 3.4 вполне естественно. Разрыв происходит не только в месте двойной связи, но также и в месте нахождения третичного водорода. Образуется янтарная кислота, переходящая при перегонке в ангидрид, и щавелевая кислота:



Обработка последней фракции 210—213° анилином не привела к получению чистого дианилида. После удаления анилина и моноанилида и промывки бензолом осталось темное кристаллическое вещество лишь в небольшом количестве. После промывания спиртом, бензолом и двух перекристаллизовок кристаллы плавились в пределах 179—184°.

Опыт был повторен с 18 г (14,4 куб. см) углеводорода т. к. 102,5—103°, $[\alpha]_D = +109{,}25°$. Кислоты взято 375 куб. см. Получился опять сироп желтый, не сполна растворяющийся в воде при обыкновенной температуре, с примесью кристаллов легко растворимых.

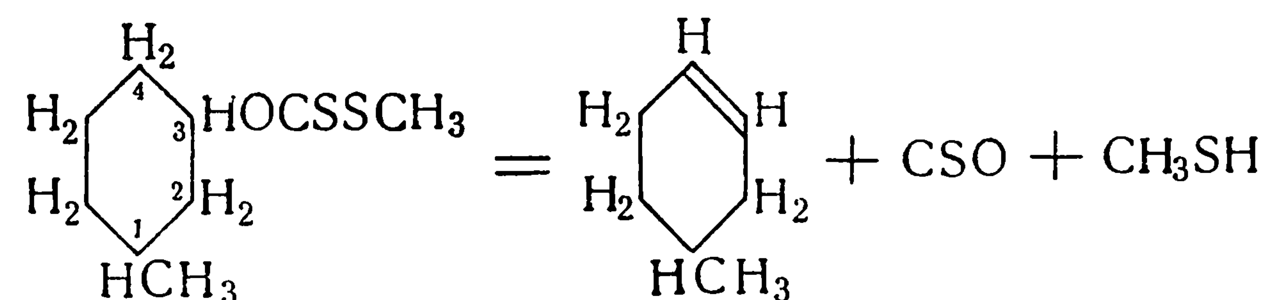
Цвет маслообразных кислот и запах их, при нагревании напоминающий нитрокислоты, наводил на мысль, что получению кристаллических кислот мешают нитрокислоты. Поэтому вся смесь кислот обработана оловом и соляной кислотой. При этом жидкость окрасилась темнобурым цветом. Восстановление окончено на водяной бане, когда жидкость почти обесцветилась. После удаления олова сероводородом и выпаривания на водяной бане получилась бурая кристаллическая масса. Она извлекалась кипящим бензолом для извлечения

легко растворимой метиладипиновой кислоты. Значительное количество вещества, состоявшее, вероятно, из хлористоводородных солей амидокислот и других кислот, осталось нерастворенным в бензоле.

Бензольный раствор после охлаждения и отстаивания дал при выпаривании 8 г кислот в виде очень густого сиропа.

При перегонке при 20 мм последние две фракции кипели при 200—218° и 218—221°. Последняя фракция, 2,5 г, превращена в дианилид, после промывки которого соляной кислотой остались кристаллы. Они были высушены и промыты теплым бензолом. Полученный таким путем продукт представлял почти чистый дианилид β-метиладипиновой кислоты. После перекристаллизовки из горячего спирта кристаллы имели свойственную ему т. пл. 198°.

Результаты окисления показали, что гептанафтилен из ксантогенового эфира имеет строение 3.4. Значит, распадение ксантогенового эфира совершается в таком направлении:



Водород, выделяющийся из циклической частицы вместе с элементами ксантогеновой группы, отнимается от углерода (4), более отдаленного от метила. Так как при окислении нафтилена из бромида получились обе изомерные метиладипиновые кислоты с значительным преобладанием β-кислоты, то это показывает, 1) что бром находится при углероде 3, отвечающем β-алкоголю, и 2) отщепление HBr происходит по двум направлениям, но преимущественно по схеме I, так же как расщепление ксантогенового эфира. Впоследствии мы опишем получение из кислого фталевого эфира нафтилена, который оказался тождественным с углеводородом из ксантогенового эфира. Это доказывает, что и фталевый эфир распадается также по схеме I.

Действие серной кислоты на некоторые гептанафтилены. Так как γδ (3.4)-метилнафтилен CH_3(кольцо 1, 2, 3, 4), полученный из ксантогенового эфира и описанный одним из нас и Г. Стадниковым*, представлял достаточную гарантию его однородности, то мы начнем описание с исследований этого углеводорода, хотя метод был ранее выработан на другом, менее однородном нафтилене. Присоединение серной кислоты идет очень медленно и сопровождается отчасти полимеризацией углеводорода. Реакция принимает последнее направление тем легче, чем крепче кислота. Опыт показал, что алкоголя получается более, если брать крепкую кислоту, разбавленную равным объемом воды. При половинном объеме воды получаются преимущественно полимеры.

Нафтилен, взятый в реакцию в количестве 22,2 г, кипел при 727 мм при 101° и имел $[\alpha]_D = +110°$; растворенный в пяти объемах спирта, при постепенном прибавлении с охлаждением равного объема крепкой серной кислоты, он давал *интенсивное оранжево-желтое* окрашивание, не изменяющееся со временем.

После взбалтывания при обыкновенной температуре в течение 140 часов с пятью частицами серной кислоты, разбавленной равным объемом воды, получилось три слоя; как показали исследования, сделанные раньше, верхний, очень незначительный, желтоватый, состоял из нафтилена и его полимеров; средний, сильно окрашенный,— главным образом из алкоголя с примесью нафтилена и его продуктов уплотнения; третий же слой, тоже окрашенный, состоял из смеси серноалкогольной и серной кислот. Сообразно с этим верхний слой был отделен, а два нижних соединены вместе, разбавлены пятью объемами воды и с прибавкой глауберовой соли летучая часть перегнана с водяным паром. Глауберовая соль прибавлялась как для превращения серной кислоты в кислую соль, так и для облегчения

* В. В. Марковников, Г. Л. Стадников, ЖРХО, 1903, *35*, 389.

отгонки летучих продуктов. Под конец в колбе остались трудно летучие продукты уплотнения, которые были присоединены к таковым же из верхнего слоя. Верхний слой перегона отделялся, а водный раствор вновь отгонялся до половины с прибавлением глауберовой соли. Из перегона алкоголь отсаливался снова глауберовой солью. Частичная отгонка повторялась, пока в перегоне получался заметный слой алкоголя.

Всего легко кипящих продуктов, высушенных сплавленным поташом, получено около 20 г. При фракционировке с дефлегматором из них получилось около 8 г, кипевших до 110°: это был почти чистый, не вошедший в реакцию нафтилен; промежуточная фракция 110—169° была весьма незначительна, главная же часть кипела при 767 мм при 169—171°. Остаток по исследовании оказался состоящим из дигептанафтилена и кипел преимущественно при 257—262°.

Главная фракция перегонялась с дефлегматором и сушилась таким образом: перегон до 172° взбалтывался с безводным баритом и снова прибавлялся к неперегнанному остатку. Это повторялось до тех пор, пока при перегонке в первой капле перегона совсем не замечалось влажности. При последней фракционировке лишь несколько капель перешло до 173°, остальной же продукт перегнался весь при 173—174°. С нормальным термометром при 770 мм начало кипения было 172,7°, и $^1/_3$ всей жидкости перегонялась до 173,2°, остальная же при 173,2—173,5° в количестве около 6 г. Не только запах и точ⟨ка⟩ к⟨ипения⟩ отвечали обыкновенному β-метилциклогексанолу, но также и его вращение; при длине столба в 10 см $\alpha = -3°8'$; метилгексанол при тех же условиях дал $\alpha = -3°3'$.

Часть алкоголя была окислена в кетон хромовой смесью, взятой в незначительном избытке для полного окисления алкоголя, а именно на 2,5 г алкоголя 2,3 г $K_2Cr_2O_7$ (вместо 2,14) и 3 г серной кислоты (вместо 2,85) и 18 г воды. Алкоголь прибавлялся при постоянном взбалтывании, сначала при охлаждении, а затем смесь слегка подогревалась до полного раскисления окислителя. Промытый содой и высушенный хлористым кальцием кетон перегнался при 765 мм при 168—170°, главным образом при 169°. В 5-сант. трубке он показал $\alpha = +1°19'$.

Вращение кетона из пулегона при тех же условиях было $\alpha = +6°7'$. Более слабое вращение едва ли зависело от присутствия неокисленного алкоголя. Хотя кетон не очищался двусернистокислой щелочью, так как количество его было недостаточно, но на отсутствие алкоголя указывало то, что хлористый кальций после сушки продукта оставался не изменившимся, между тем как в присутствии алкоголя он несколько разрушается на поверхности и частью растворяется.

Семикарбазон этого кетона не дал вполне однородного вещества. После 2-й перекристаллизовки из слабого метильного алкоголя главная фракция плавилась при 167—168°, между тем как семикарбазон кетона из пулегона плавится, по Валлаху, при 180—181°. Угол вращения и неоднородность семикарбазона показывают, что мы получили смесь стереоизомерных кетонов.

При изучении действия серной кислоты на гептанафтилены нам неоднократно случалось наблюдать изменение вращения нафтилена, не вошедшего в реакцию. Но так как это наблюдалось с нафтиленом неоднородным и с более слабым вращением, то понижение вращения можно было приписать тому, что не вступившая в реакцию часть углеводорода была более богата нафтиленом того же строения, но вращающим слабее или вовсе не вращающим, или, наконец, содержала недействующий изомер, неспособный соединяться с серной кислотой. Разъяснение этого вопроса представлялось возможным, как скоро мы имели в руках однородный нафтилен, как по строению, так и по отсутствию стереоизомерных примесей.

С этой целью нафтилен, приготовленный с помощью фталевой кислоты и кипевший 101—102°, $H = 726$ мм, с вращением $\alpha = +87°57'$, взбалтывался в мерном цилиндре с серной кислотой при условиях, указанных выше. После 2 часов взбалтывания количество углеводорода заметно не убавилось. Он был отделен от кислоты, промыт содой и высушен хлористым кальцием.

После кипячения над натрием он кипел при 102°, $H = 727$ мм, и показал вращение $\alpha = +86°58'$. Вращение уменьшилось на 1°. После нового взбалтывания около 7 часов он кипел при 104°, $H = 767$ мм и показал вращение $\alpha = +64°40'$, т. е. после 10 часов, когда в реак-

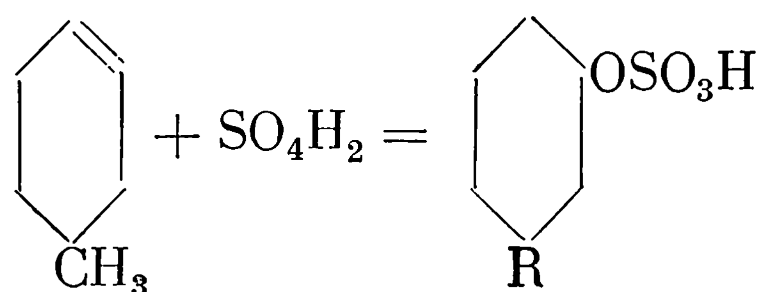
цию вступило лишь незначительное количество углеводорода, вращение его убавилось на 23°17′, между тем как точ⟨ка⟩ кипения изменилась незначительно, принимая во внимание значительную разницу в барометрическом давлении. Но с серноалкогольной смесью он окрашивался *слабо*, хотя ясно, в *бурожелтый* цвет.

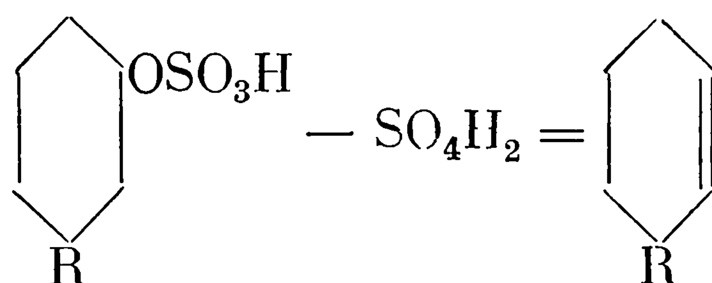
После 100-часового взбалтывания не вошедший в соединение нафтилен, после обычной очистки, кипел при 103°, H = 735 мм, и вращение его упало до $\alpha = +48°19'$. Наконец, нафтилен, оставшийся после 140 часов взбалтывания, после очистки и нескольких фракционировок над натрием разделился на 3 части: I —до 105°, II —105—106°, около $^4/_5$ всего количества, и III —107—108°. Главная фракция показала $\alpha = +9°$. Окрашивание с алкоголем и серной кислотой очень *слабое желтоватобурое*. Значительное изменение вращения, когда лишь незначительная часть нафтилена успела вступить в реакцию, и в то же время очень незначительное изменение т⟨очки⟩ к⟨ипения⟩ показывают, что *падение вращения обусловливается не структурной изомеризацией, а превращением углеводорода под влиянием серной кислоты в недействующее видоизменение* и притом *не рацемическое*, так как даже под конец реакции вращение не переходит в левое, что должно бы наблюдаться, если бы падение вращения зависело от перехода правого углеводорода в левый. Отсутствие структурного изменения видно также из того, что в результате получается один β-метилциклогексанол, а не смесь изомерных спиртов.

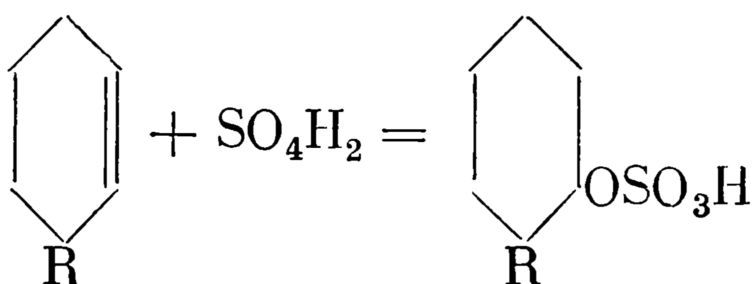
Под конец реакции замечается, как видим, вместе с почти полным уничтожением вращательной способности, также и значительное повышение т⟨очки⟩ кипения. Обыкновенно принимается, что изменение вращения не отражается на изменении т⟨очки⟩ кипения. Но непредельные циклические углеводороды представляют в своих превращениях столь много своеобразного и так мало еще исследованы в отношении их физической изомерии, что прилагать к ним взгляд, составившийся на основании изучения веществ других типов, кажется несколько преждевременным.

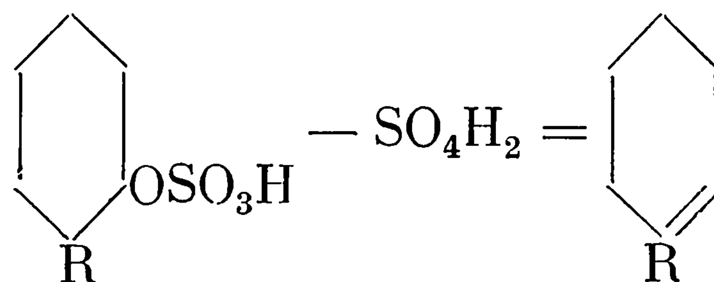
Температура кипения и слабое вращение углеводорода, оставшегося под конец действия серной кислоты, наводит, однако, на мысль,

нет ли в нем αβ-метилнафтилена, описанного Марковниковым и Чердынцевым. Он кипит 107—108° и, как показали последние исследования, не вращает. Однако такое предположение заставляет допустить между серной кислотой и первоначальным нафтиленом ряд последующих реакций:







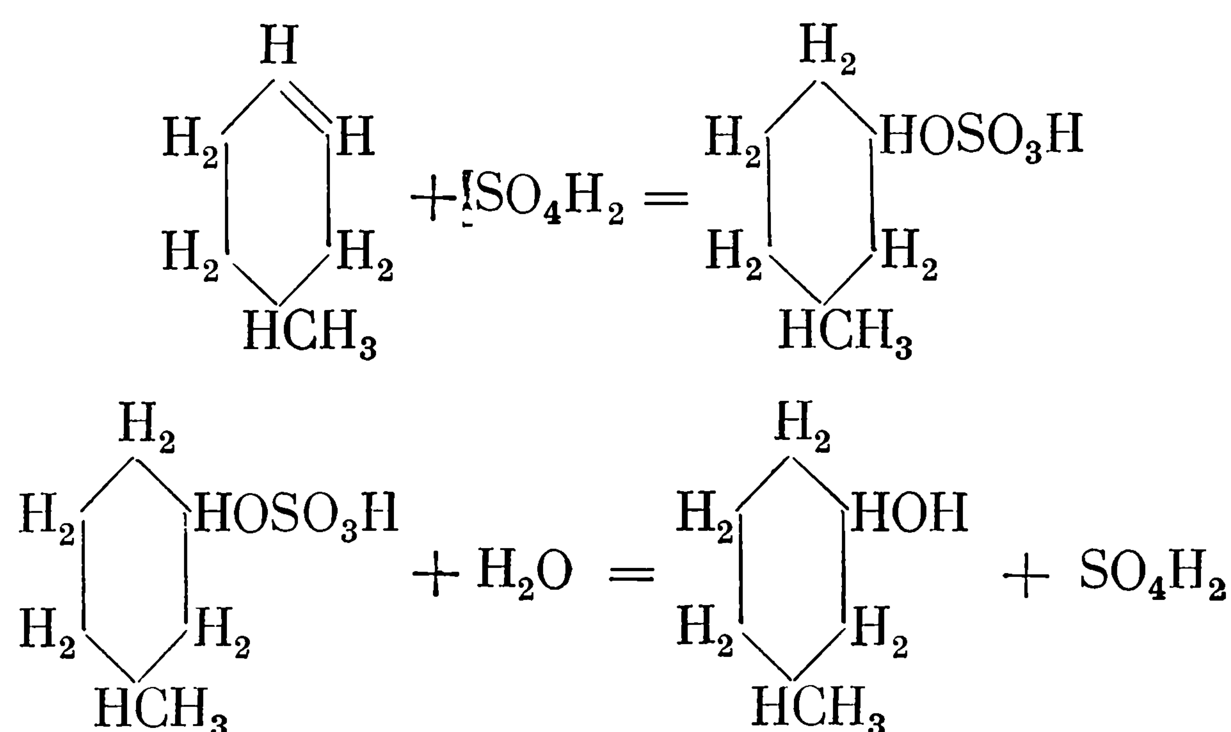


Образование βγ- и αβ-метилнафтиленов и отвечающих им серноалкогольных кислот должно бы сопровождаться образованием соответствующих им вторичного α-алкоголя, а также и третичного алкоголя, в количествах довольно значительных. Между тем опыт показывает, что образуется только β-алкоголь.

Эти соображения приводят нас к мысли, что потеря вращательной способности сопровождается повышением точки кипения. То же следует, повидимому, думать и относительно реакции окрашивания с серноалкогольной смесью. По Байеру, она принимается как характеристика для структурных изомеров, между тем в нашем опыте

нафтилен резко изменил окраску, когда большая часть его после 10 часов осталась несомненно не измененной. Впрочем, эта реакция может иметь значение только при других, более существенных признаках, так как окрашивание получается всегда не однородного, а смешанного цвета.

Отсутствие изомерных алкоголей показывает, что реакция протекает только в одном направлении:



Серная кислота присоединяется к *углероду, находящемуся под ближайшим влиянием метила.*

Теперь мы опишем действие серной кислоты на гептанафтилен, полученный из смеси бромидов β-метилгексанола. Эти исследования сделаны раньше, чем мы получили однородный нафтилен, осветивший полученные здесь результаты.

В реакцию взято 31 г нафтилена т. к. 102,5—103°, $H=738$ мм. Вращение этого препарата, к сожалению, не было определено, но в других случаях углеводород, полученный этим путем, имел $[\alpha]_D$ около +70 или 80°. Этот углеводород был выфракционирован из нафтилена, приготовленного из бромида действием едкого кали. Он кипел первоначально при 103—105°, преимущественно 104°, при 742 мм. После продолжительного сохранения его в стклянке с притертой пробкой, залитой парафином, температура кипения повысилась до 108°,

и лишь после продолжительного кипячения над натрием т⟨емпература⟩ кипения его понизилась.

После 65 часов взбалтывания с 310 куб. см смеси крепкой серной кислоты с равным объемом во́ды получилось три слоя: верхний прозрачный, незначительный, и два нижних, сильно окрашенные. Вообще явления с этим нафтиленом наблюдались те же, которые описаны выше для гептанафтилена $\gamma\delta$, но вследствие менее продолжительного взбалтывания осталось больше нафтилена, не вошедшего в реакцию,

После неоднократной тщательной дефлегмации продукта, полученного из двух нижних слоев, удалось выделить две фракции: I — начала кипеть и почти вся перешла при 168—169°, $\alpha = -0°45'$, уд. в. $d_{15}^{15} = 0{,}923$ (β-алкоголь имеет $d_{15}^{15} = 0{,}919$). II — т. к. 172—173°, $\alpha = -1°7'$, $H = 749$ мм. Длина столба жидкости в обоих случаях 10 см.

Анализ фракции I дал следующее:

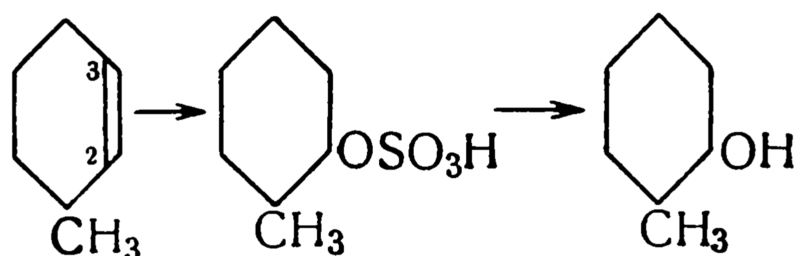
0,6763 г вещества дали CO_2— 0,4764; H_2O —0,1966; C —73,70%; H —12,48%. Для метилциклогексанола требуется: C—73,61%, H—12,37%.

Очевидно, при реакции получилась смесь двух алкоголей: недействующего, или слабо вращающего, с низшей т⟨емпературой⟩ кипения и обыкновенного β-метилгексанола с более слабым вращением. Последнего получилось значительно больше, чем первого. При небольшой разнице в т⟨емпературе⟩ кипения полного разделения обоих алкоголей фракционировкой достигнуть было невозможно при количестве продукта, не превышавшем 20 г. Что наш алкоголь с т. к. 168—169° представляет самостоятельный изомер,—доказывают свойства его бензойного эфира. 2,7 г продукта с т. к. 167—169,5° были превращены в эфир слабым кипячением с небольшим избытком бензойного ангидрида 4 часа. Получилась густая масса, которая была растерта со слабой щелочью и извлечена эфиром. После высушивания эфир отогнан и остаток фракционирован при 40 мм. Получалось две фракции: 1) 192—194° и 2) 194—196°. Они были слегка окрашены вследствие не совсем удачной перегонки, но анализы показали, что вещество было достаточно чисто.

1-я фракция. 0,1896 г дали CO_2 — 0,5348 и H_2O — 0,1342, т. е. C — 76,94% и H — 7,92%. 2-я фракция. 0,1906 г дали CO_2 — 0,5380; H_2O — 0,1370, т. е. C — 76,99%, H — 8,04%. Требуется: C — 77,03%; H — 8,32%.

Бензойный эфир, $C_7H_5O_2C_7H_{13}$, есть бесцветная жидкость с очень слабым запахом, между тем как бензойный эфир β-метилциклогексанола кристаллическое вещество с весьма явственным ароматическим запахом.

Что представлял наш алкоголь с низшей точкой кипения? Н. Зелинский и Генерозов дали очень краткое сообщение об алкоголе, полученном ими из метилпимелиновой кислоты, через посредство кетона, и потому алкоголь рассматривается ими как α-метилциклогексанол. Данные ограничиваются т. к. 168—169° и $d_4^{17} = 0{,}9225$*. Судя по точке кипения и вращению, в нашем исходном нафтилене находился изомер 2.3, который мог дать этот алкоголь:



Но так как нафтилен состоял преимущественно из изомера 3.4, то и образовался преимущественно отвечающий ему β-алкоголь. Вращение последнего получилось, однако, вдвое слабее. По этому поводу следует заметить, что в одном из опытов действия серной кислоты взят был нафтилен с т⟨очкой⟩ к⟨ипения⟩ около 105°. При этом получился β-алкоголь, которого фракция 172—173° совсем не вращала при длине столба в 5 см. Следовательно, в этой реакции при некоторых условиях может получаться недействующий β-алкоголь.

---

* Н. Д. Зелинский, А. В. Генерозов, Ber., 1896, *29*, 731. Н. Зелинский дает часто удельные веса описываемых им веществ при различных случайных температурах, что затрудняет пользование ими, когда требуется сравнивать продукты различного происхождения.

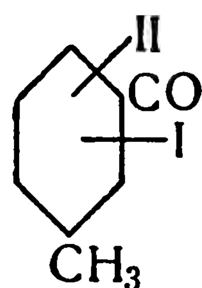
Явление это становится вполне понятным после того, что мы знаем теперь о превращающем действии серной кислоты на нафтилен 3.4. Алкоголь с слабым вращением получается, очевидно, из оптически ослабленного углеводорода.

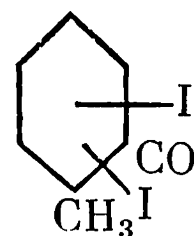
Таким образом, с большим вероятием можно сказать, что низшая фракция представляла *довольно чистый α-алкоголь,* высший же — *смесь обыкновенного β-алкоголя с недействующим его стереоизомером.* Очень незначительное левое вращение нашего препарата, повидимому, зависело от присутствия β-алкоголя.

Мы можем еще сообщить, что при окислении 2,5 г фракции 169—171°, т. е. смеси α- и β-алкоголей, хромовой смесью и извлечении продуктов окисления эфиром мы получили легко растворимую кристаллическую кислоту, которая плавилась частью при 89—90° (т⟨емпература⟩ пл⟨авления⟩ β-метиладипиновой кислоты), частью при 81—82,5°, чрезвычайно напоминавшую собою по виду метиладипиновые кислоты. β-Кислота т. пл. 89—90° образовалась на счет β-алкоголя.

Что же сталось с α-алкоголем?

β-Метилгексанон, как показал Вл. Марковников, окисляется азотной кислотой в смесь α- и β-метиладипиновых килот, т. е. расщепление идет частью в направлении I, ближайшем к метилу, частью в направлении II, более отдаленном:



То же может быть и с α-кетоном


, причем

получится смесь α-метиладипиновой кислоты с адипиновой. При отгонке из продуктов окисления летучих кислот мы действительно получили при охлаждении остатка очень небольшое *количество трудно растворимой* кристаллической кислоты, может быть, адипиновой, которая, к сожалению, была присоединена к общей эфирной вытяжке.

ДИГЕПТАНАФТИЛЕН $C_{14}H_{24}$

10 г (13 куб. см) гептанафтилена т. к. 104—105° при 729 мм, приготовленного из смеси бромидов, взбалтывались с 102 г серной кислоты (10 частиц), разведенной $^1/_2$ объемом воды. Изменение в цвете незначительное. После 12 часов взбалтывания убавилось 3 куб. см, а оставшийся слой сделался гораздо менее подвижным.

При разбавлении 5 объемами воды получилась трудно отстаивающаяся эмульсия, которая была извлечена эфиром. После тщательной промывки эфира от серной кислоты и отгонки на водяной бане продукт при фракционировке дал очень небольшой перегон до 260°, большая же часть сразу перешла при 260—262°. После продолжительного кипячения с натрием и нескольких перегонок над ним получилось 5 г вещества с хорошей т. к. 257—259°.

0,1759 г дали CO_2 — 0,5626 г; H_2O — 0,1973; H — 12,54%; C — 87,23%. Для $C_{14}H_{24}$ требуется H — 12,58%; C — 87,41%.

Криоскопическое определение дало:

Взято бензола — 21,48 г; тем⟨пература⟩ замерзания +5,23°; вещества 0,2221 г; замерзание +4,97° и 4,96°; депрессия — 0,26° и 0,27°; среднее 0,265°; отсюда M = 191,4, теоретический 192.

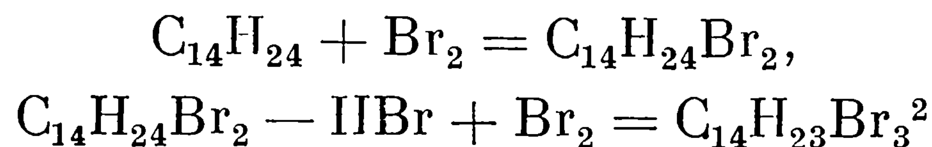
Дигептанафтилен — довольно густая, бесцветная жидкость; уд. в. d_0^0 = 0,9128; d_0^{20} = 0,9119 (вещество при 0° — 0,8060, при 20° — 0,8052; вода при 0° — 0,883). Коэффициент расширения d_{20}^0 = 0,000004. Вращение при 5 см $[\alpha]_D$ = +0,28. Он моментально обесцвечивает бром, но *не обесцвечивает* хамелеон, как в том случае, если брать чистый углеводород, так и в растворе какого-нибудь легкого углеводорода.

Дымящая красная азотная кислота действует уже при 0°. Углеводород окрашивается в красно-коричнёвый цвет и растворяется в избытке кислоты; при разбавлении водою получается только маслообразный продукт.

Для определения насыщаемости бромом взят раствор его в хлороформе с содержанием в 1 куб. см 0,01511 г брома. 0,1823 г углеводорода, тоже растворенного в хлороформе и охлажденного снегом с солью, потребовали 10,1 куб. см раствора брома. Это отвечает 2,009 атомам брома на частицу углеводорода.— Бромный раствор вначале обесцвечивается мгновенно, под конец же обесцвечивание несколько замедляется. Но нетрудно заметить момент окрашивания свободным бромом и получить точные результаты, если вести реакцию довольно быстро. Бромная окраска исчезает также вследствие разложения бибромида и образования непредельного монобромида, который снова присоединяет бром.

Но это обесцвечивание идет уже медленнее. Необходимо тщательное охлаждение и взбалтывание, иначе наступает разложение бромида с выделением бромоводорода и раствор настолько окрашивается, что затрудняет наблюдение появления бромной окраски.

После прибавления одной частицы брома раствор нагревали, не доводя до кипения хлороформа, и прибавляли постепенно еще около 7 куб. см раствора брома. После этого хлороформ удален нагреванием и полученный красновато-желтый продукт продолжали нагревать на водяной бане до прекращения сильного выделения бромистого водорода, потом снова разбавили хлороформом и приливали раствор брома до появления запаха последнего. Всего при вторичном прибавлении потребовалось 11,4 куб. см бромного раствора, т. е. немного более одной частицы. Реакция, следовательно, протекает довольно правильно по уравнениям:



$$C_{14}H_{24} + Br_2 = C_{14}H_{24}Br_2,$$
$$C_{14}H_{24}Br_2 - HBr + Br_2 = C_{14}H_{23}Br_3$$ [2]

По испарении хлороформа остается *трибромид дигептанафтилена* в виде густой темной жидкости с неприятным запахом. Он не разлагается так легко, как бромид.

Кроме дигептанафтилена, при полимеризации получились еще в довольно значительном сравнительно количестве продукты дальнейшей полимеризации, кипевшие выше 300°.

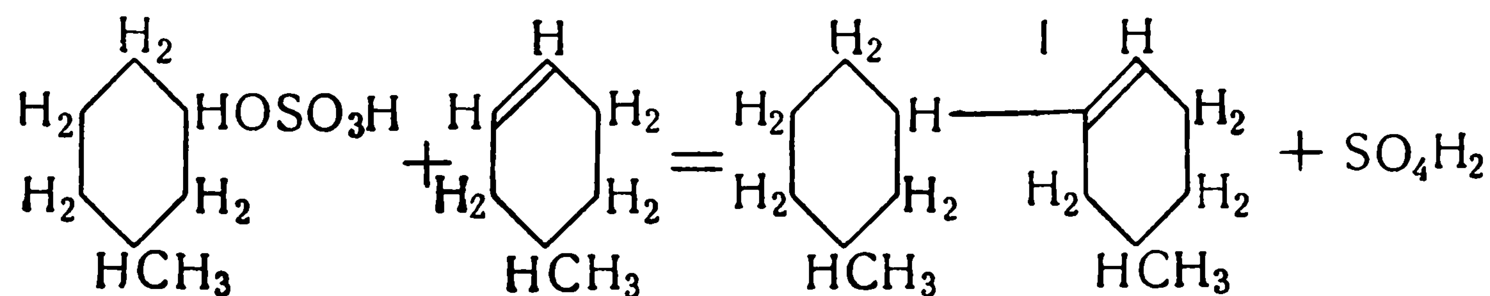
Хотя взятый в реакцию нафтилен состоял преимущественно из изомера 3.4, но, чтобы убедиться, что полимеризация идет не на счет только примесей изомера 2.3, сделан был контрольный опыт с чистым γδ-нафтиленом из ксантогенового эфира. Около 3 г углеводорода приливались к 2 частям серной кислоты, охлажденной до 0°, но без прибавления воды. В месте прикосновения веществ тотчас замечается бурое окрашивание. Углеводород постепенно, даже без взбалтывания, растворяется в кислоте, которая становится густой, в верхнем же слое появляется слабый запах алкоголя.

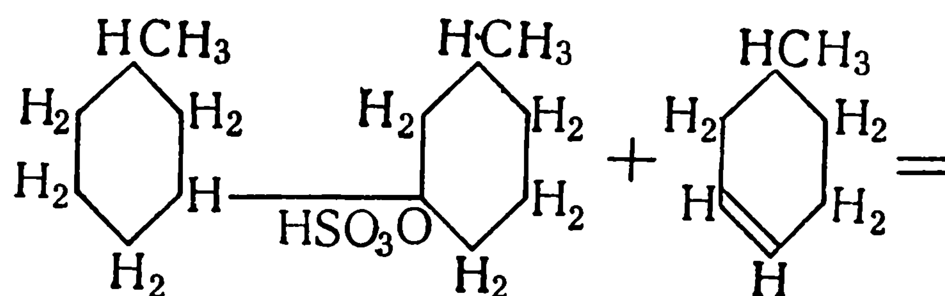
Смесь оставляли в запаянной трубке в горизонтальном положении в течение 4 дней в снегу. Образовался густой маслообразный верхний желтый слой углеводорода, кислота же сильно потемнела. После разбавления кислотного слоя 10 объемами ледяной воды он не дал продуктов, перегоняющихся ⟨с⟩ водяным паром, и был извлечен легким петролейным эфиром. Продукты из этой вытяжки содержали мало динафтилена, но больше продуктов дальнейшего уплотнения. После промывки содой верхнего слоя и сушки из него, кроме небольшого количества неизмененного нафтилена, получены продукты высшего уплотнения, кипевшие от 270° до 400° и выше. Нагревание с металлическим натрием показало отсутствие в них кислородных соединений алкогольного характера.

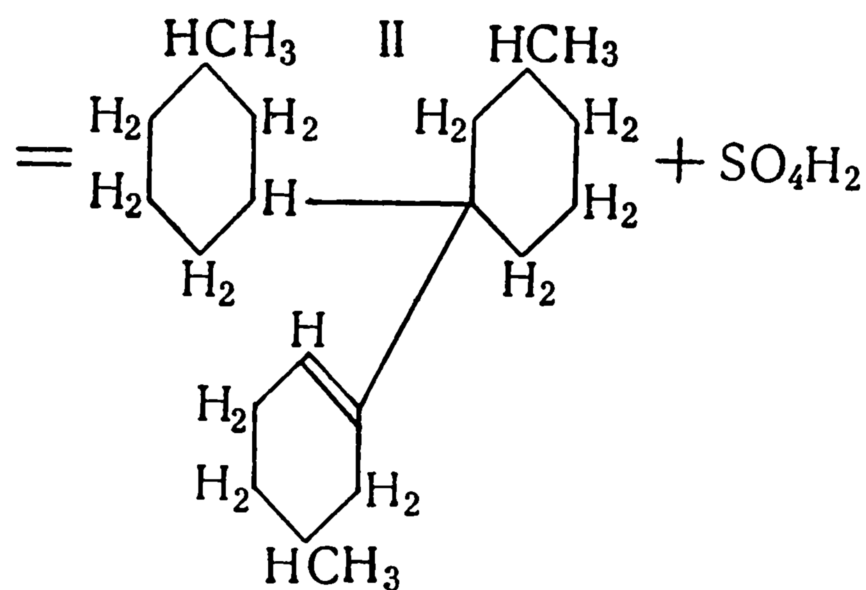
Процесс полимеризации может быть объяснен аналогично превращению изобутилена в ди- и триизобутилены* следующим образом. Сначала образуется серноалкогольная кислота, которая в присутствии достаточного количества воды реагирует преимущественно с нею, с образованием алкоголя; в тех же случаях, когда воды мало, последняя удерживается сродством избыточной серной кислоты и действие серноалкогольной кислоты направляется на образовавшийся уже свободный алкоголь, находящийся в растворе серноалкогольной кислоты. Это подтверждает и последний опыт, когда взята была обыкновенная очищенная крепкая серная кислота, содержащая мало воды. Алкоголя получались только следы в верхнем слое и со-

* А. М. Бутлеров, ЖРХО, 1877, *9*, 58[3].

всем ничего не осталось непрореагировавшей серноалкогольной кислоты, как это было в тех случаях, когда бралась кислота, разбавленная водой. Переход динафтилена в тринафтилен протекает тем же порядком, как показывают формулы:







Формулу I мы принимаем для *дигептанафтилена*, а II для *тригептанафтилена*.



Приложение I



РЕЧИ
В. В. МАРКОВНИКОВА



СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ И РУССКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ [1]

Отдельное издание, Москва, 1879

> Положение производства химических продуктов признается обыкновенно определяющим общее процветание торговли.
>
> *Биконсфильд*

Недалеко еще то время, когда химия, двинутая классическими открытиями Либиха, Велера, Дюма, Мичерлиха и др., быстро вышла из области эмпиризма на широкий путь рационального исследования. Время это еще свежо в памяти многих наших современников. Маститый геттингенский ученый (Велер) теперь еще занимает кафедру в Геттингене; Дюма и доныне состоит одним из деятельных членов французской академии. Недавнее время, а как много перемен! Количество исследований растет с необычайной быстротой, и число вновь открываемых химических соединений увеличивается в такой степени, что эта масса фактов, казалось бы, должна была подавить самую блестящую память, самые выдающиеся человеческие способности. Дюма говорит: «В тридцать лет химия сделала такие успехи, что людям, занимающимся ею, становится трудно и даже невозможно, несмотря на все старание, знать все новые факты, теории и взгляды, которые появляются ежедневно». Это было сказано в 1865 г., когда имена химиков, публиковавших свои работы, считались десятками, когда число специальных химических журналов было не более десяти во всем образованном мире, ныне же число лиц, посвящающих себя

сериозным занятиям химиею, нужно считать сотнями, а химическая литература не ограничивается только французскими и немецкими ежемесячными изданиями, но во всех образованных странах существуют химические общества, имеющие свои собственные органы. Усовершенствование устройства лабораторий и методов исследования настолько ускорило ход научных работ, что явилась необходимость издания двухнедельных и даже еженедельных журналов, и недалеко, может быть, то время, когда мы увидим появление ежедневной химической газеты. Быстрый рост этой науки, ее успехи сделались общей фразой не только в среде натуралистов, но даже между людьми, с нею мало знакомыми. Ботаники, зоологи и минералоги ведут приблизительный счет известных в настоящее время видов растений, животных и минералов. Мы этим не занимаемся, но чтобы дать хотя приблизительное понятие о количестве веществ, которые химик мог бы приготовить, если бы захотел, приведем один пример. Между органическими соединениями существует одна группа тел, называемая аминами. Они получаются сочетанием алкоголей с аммиаком. Бертело для известных в 60-м году 15 алкоголей вычислил возможность существования 3875 самостоятельных соединений. Но число ныне известных алкоголей гораздо значительнее, и для сорока из них может существовать 135 570 аминов; каждый из аминов может образовать соль с любою из кислот, и если мы возьмем только сотню кислот, а их в действительности более, то получим 135 570 000 соединений. Но амины составляют только одну из многих разнообразных групп химических тел. Особенным разнообразием отличаются соединения органические, оттого и число известных веществ здесь очень велико; если же принять во внимание те, о которых на основании несомненных данных мы вправе сказать, что они могут быть получены, то цифра поразила бы всех своею громадностью. Но в этом бесконечном разнообразии форм проявления деятельности химических сил усматривается в то же время известное единство, с помощью которого мы можем в значительной степени облегчить себе возможность ориентироваться в массе фактического материала.

Между всеми естественными науками химия по преимуществу

отличается тем, что она в своих исследованиях менее других находится в зависимости от того, какой материал представляет ей природа. «В науках наблюдательных ученый пользуется тем объектом, который дается ему помимо его воли»: ботаник не может создать несуществующее растение, зоолог — животное[2]; тот и другой не в состоянии вызвать в них жизненные процессы, несвойственные данным организмам. «Общие соотношения, которые они могут усматривать или устанавливать между явлениями, основываются на более или менее вероятных наведениях, иногда же просто на догадках, которые невозможно проверить вне наблюдаемого явления. Эти науки не располагают предметом своих исследований. Вот почему очень часто они присуждены к вечному бессилию в отыскании истины или должны довольствоваться отдельными обломками ее, часто неверными. Напротив, в науках опытных, и в химии по преимуществу, есть полная возможность реализировать свои соображения, которые сами служат исходной точкой для исследования явлений, причем соображение или подтверждается, или отвергается. Преследуя естественные законы, опытные науки могут вызвать совокупность искусственных явлений, которые представляются логическим последствием этих законов, и соображения химика, основанные на реальных данных, всегда вполне известных, приводят и к заключениям реальным, которые всегда могут быть вновь проверены. Обладая познаниями свойств элементов, он не только создает вещества, но и воссоздает им разрушенные. Мы можем надеяться приготовить вновь все вещества, которые произошли с самого начала мира, при тех же самых условиях, по тем же законам и при посредстве тех же самых сил, которые для их образования применяла природа». Словом, «la chimie crée son objet» [3], говорит Бертело. Случается, что некоторые находят излишним знакомство с теоретической стороной химии, если ее изучают для того, чтобы воспользоваться ее материалами для каких-нибудь прикладных целей. Тут очевидное недоразумение, происходящее от незнакомства с настоящим положением науки и с тем значением, которое она может иметь для прикладных знаний [4]. К счастию, подобные взгляды составляют исключение и от них страдает не столько химия, сколько сами носители подобных

убеждений и те, на которых распространяется их влияние. Теории в экспериментальных науках не вечны; они изменяются с открытием новых фактов, новых явлений, которые не были приняты во внимание при создании теории. Но каковы бы ни были несовершенства гипотез, лежащих в основании их, те обобщения, которые являются непосредственными следствиями наблюдений и составляющие сущность современных химических теорий, всегда сохранят свою силу и значение. Эти-то обобщения дают в настоящее время химии возможность не только справиться со всеми известными соединениями, но и распределить их в стройные ряды, где каждый член важен не столько сам по себе, сколько по тому общему впечатлению, по тому колориту, который производится им в целой картине, совокупно с другими членами. Но химические системы и теории существенно отличаются от систем других наук, в особенности наблюдательных, той особенностью, что, не ограничиваясь удобством обозрения существующих соединений, они дают возможность предвидеть существование несравненно большего числа новых тел; в случаях, более исследованных, число это определяется весьма просто на основании математических формул, указывая в то же время заранее их свойства. Химические теории дают возможность, не выходя из пределов вероятности, обращаться с воображаемыми соединениями как бы с действительно существующими. Может, конечно, случиться, что в своих соображениях и выводах химик встречается с противоречиями, и если он надеется найти разъяснение недоразумений в тех неизвестных, которым он, может быть, ошибочно придал несколько иные свойства, то проверка чрезвычайно легка: стоит только приготовить эти неизвестные соединения. Общие указания для того дает теория, а остальное зависит уже от индивидуальной сообразительности и остроумия экспериментатора.

Но, несмотря на то, что частные описания свойств каждого химического соединения в отдельности ныне отодвигаются более и более на задний план, они играют еще весьма видную роль, особенно в тех случаях, когда, не довольствуясь изучением, желают принять активное участие в движении науки или сделать практическое применение ее данных. Вот почему слова, сказанные Дюма 20 лет тому назад,

в настоящее время еще более справедливы. Казалось бы, при таких условиях изучение химии должно бы сосредоточиваться в касте специалистов, посвятивших себя исключительно этой науке. На деле мы видим совершенно обратное. Ни одна из естественных наук не пользуется такою популярностью в кругу своих сестер, как химия. Они доросли до сознания своей зависимости от химии, без которой вынуждены были бы вечно вращаться около изучения только внешних форм и их отдельных частей. Жизнь как микроскопической клеточки, так и самых сложных организмов создается, развивается и разрушается исключительно под влиянием химических и физических процессов, и растительная и животная физиология только тогда вступила на рациональный путь, когда, отбросив представления о мифической жизненной силе, взяла себе за основание законы физики и химии, которые вместе с законами механики управляют вселенной. Польза, которую извлекли мы из результатов, добытых физиологией и других подобных ей наук на этом новом направлении, несомненна, но не всегда одинаково для всех ясно заметна. Несравненно нагляднее и очевиднее те случаи, когда успехи химии отражаются непосредственно на обстановке нашей повседневной жизни, когда они дают возможность удовлетворить нашим потребностям с несравненно меньшею затратой труда и капитала, когда мы можем один продукт заменить с большею пользой и удобством другим. Новейший период нашей науки особенно богат такого рода открытиями, на которых мы позволим себе несколько остановиться.

Между органическими соединениями существует особый многочисленный класс веществ, отличающийся некоторым своеобразным характером. За ним издавна сохранилось эмпирическое название ароматических соединений — название ныне непригодное, потому что далеко не всегда выражает внешние свойства этих соединений. Сюда принадлежит одно довольно известное вещество — бензол. Эта-то довольно неприятно пахучая жидкость и служит центром, около которого группируются все ароматические соединения. Выражаясь химическим языком, мы скажем, что все они представляют производные бензола, так как могут быть из него получены путем более или

менее сложных химических превращений. В 1865 г.[5] германский химик Кекуле дал теорию, объясняющую внутреннее расположение и связь атомов химической частицы бензола. Еще за несколько лет до появления теории Кекуле, благодаря исследованиям геттингенской лаборатории, в которых принимал участие один из наших соотечественников[6], внимание химиков обратилось к этому еще мало разработанному ряду соединений, но гипотеза Кекуле, сразу разъяснившая многое из известного и предсказывающая новые комбинации и новые явления, привлекла сюда много новых сил. Поле деятельности оказалось в высшей степени плодотворным, и в настоящее время половина химиков посвящает свое внимание разработке ароматических соединений. Результат был тот, что теперь количество их превышает треть всех известных органических тел, а вместе с тем, конечно, выяснились многие законы, управляющие явлениями в среде этих веществ. Химик освоился с ней и управляет ею теперь так же легко и свободно, как военачальник хорошо дисциплинированной армией. Но помимо теоретического интереса был еще другой побудительный стимул, привлекавший сюда ученые силы,— это широкое и важное, по своему экономическому значению, практическое применение некоторых ароматических соединений. Благодаря классическому исследованию проф. Зинина, химикам давно был известен способ получения из бензола анилина, но только в 1856 г. соединение это получило всесветное значение, когда Перкин указал рациональный способ получения из него фиолетовой краски. Через два года Верген получил красную краску, а в конце 1859 г. де-Лер и Жирар, два практиканта в лаборатории Пелуза, открыли способ получения синей краски. С этого момента начинается эпоха, ознаменовавшаяся переворотом в красильном искусстве. Со времени открытия искусственной соды и усовершенствованного способа получения серной кислоты ни одно открытие в химии не имело еще такого громадного значения для промышленности, как анилиновые краски. Сравнительно с предшествующими оно характеризуется еще своим необычно быстрым распространением, что обусловливалось не только свойствами этих красок, но и накоплением химических знаний в среде промышлен-

ного класса. Едва лишь появились первые три краски, как многочисленные исследования теоретиков и практиков привели к открытию новых красящих веществ, и в скором времени наука и техника владели целым рядом анилиновых производных, которые давали возможность получать цвета красный, синий, фиолетовый, зеленый, коричневый, черный, со всеми их оттенками и густотой. Какое быстрое развитие получила эта промышленность, показывает знаменитый в истории этого дела процесс между двумя английскими фирмами. В ⟨18⟩56 г. появилась первая краска, а в 1860 г. Симсон и К° заявили, что фирма Галлидей неправильно пользуется приготовлением красной краски способом, привилегированным в том же году и купленным компанией за 50 тысяч франков. Чистая ежегодная прибыль, по показанию компании, равнялась уже $2^1/_2$ миллионам франков. Ведение этого процесса, продолжавшегося четыре года, стоило обеим сторонам 875 тыс. франков! Чтобы решить вопрос о тождестве различных фабрикатов, необходимы были основательные и обширные исследования, в которых приняли участие лучшие химики. Ближайшим следствием было открытие множества новых красок. Наиболее важное влияние имели здесь исследования нынешнего берлинского профессора Гофмана, преподававшего тогда в химической коллегии в Лондоне. Заслуги его в развитии производства анилиновых красок признаны всеми и на Парижской выставке 1867 г. увенчаны hors de concours[7] высшею наградой. Слова такого компетентного лица вернее всего могут выразить нам значение этой новой отрасли промышленности. «Характеристическое стремление новой эпохи в промышленности заменять продукты из органической природы происходящими из неорганической самым интересным образом выразилось в производстве красильных веществ из каменноугольного дегтя. Тратившая доныне миллионы на приобретение красильных веществ из всех частей света, Англия, благодаря быстрому развитию этой промышленности, сразу получила возможность снабжать весь свет красками своего внутреннего приготовления и отправлять синюю дегтярную краску в Индию, производящую индиго, красную в Мексику, доставлявшую доныне почти всю кошениль, желтую в Китай, Японию

и другие страны, откуда промышленность получала необходимый ей желтый сандал и кверцитрон. Глубоко проникающее экономическое влияние вновь возникшей промышленности, основанной на переработке дегтя, уже наступило и в ближайшем будущем заявит себя еще более ярко. Собирание красильных мхов, культура индиго, кошенили, сафлора, вывоз красильных деревьев, питавшие сотни тысяч людей, все это исчезнет или, по крайней мере, сведется до незначительных размеров». Это было сказано в 1862 г. С тех пор не только Англия, но и прочие государства, в которых развиты химические знания и производства, достигли того же положения и снабжают избытком своих фабрикатов другие страны. Необычайно сильно красящие свойства, делающие их, несмотря на дороговизну, крайне выгодным материалом, простота и удобство манипуляций при крашении, блестящая яркость цветов, все это соединилось в анилиновых красках, чтоб дать им возможность, несмотря на некоторые их существенные недостатки, вытеснить многие из прежде употреблявшихся красильных веществ Предсказание Гофмана о будущности красок, добываемых из каменноугольного дегтя, не только оправдалось, но скоро даже превзошло его ожидания. Анилиновые производные только отчасти заменили один из продуктов растительного царства, потребление которого возрастало с каждым годом, это—крап или марену. «Из всех веществ, употребляемых в крашении, ни одно не заслуживает так нашего внимания, как марена, которая получила такое распространение, что может поистине назваться основой всего красильного искусства», сказал 50 лет тому назад Кехлин, старейший и образованнейший из эльзасских мануфактуристов. Франция ежегодно производила до $1^1/_2$ млн. пуд. марены, ценою на 7 млн. руб., жертвуя для этого большим пространством наиболее плодородной земли. У нас на Кавказе в 1855 г. добыча марены равнялась 150 000 пуд., а к началу 70-х годов, вероятно, дошла до 400 000 пуд. и служила главным источником заработка крайне бедному населению Дербентского округа. Значительные количества ее доставлялись на всемирный рынок также Голландией, Германией и Турцией, и вот вся эта цветущая сельскохозяйственная промышленность и миллионы, затраченные на разведе-

ние марены, сразу были уничтожены в 1868 г. открытием способа получения из антрацена искусственного ализарина, главного красящего вещества марены. Гребе, которому принадлежит честь этого открытия, начал свои исследования с хинона, преследуя чисто теоретические вопросы, и, только разъяснив их, перешел к ализарину, который он считал хиноном антрацена, точно так же, как обыкновенный хинон есть хинон бензола. Опыт вполне подтвердил его соображения [8], и, таким образом, путь к получению искусственного ализарина был уже намечен; оставалось только реализовать его способом, более удобным и экономичным для промышленности, чего и достигли в 1869 г. совместными исследованиями Гребе, Либермана и Каро. В 1871 г. Байером открыт представитель третьего рода красок — эозин.

Процесс получения ализарина в высшей степени поучителен с точки зрения промышленной экономии. Он наглядно показывает, какое значение может иметь утилизация продукта, количество которого совершенно ничтожно в сравнении с количеством первоначально употребленного материала. Для ализарина, как и для анилиновых красок, необходим каменноугольный деготь, в котором содержится антрацен — ближайший материал; но количество его очень незначительно и не превышает 2%, антрацен же дает около половины своего веса ализарина, так что для получения одного пуда ализарина, заменяющего 35 пуд. марены, требуется около 1 500 пуд. каменного угля. Если бы уголь нарочно перерабатывать в ализарин, то стоимость последнего доходила бы до нескольких тысяч рублей за пуд и, несмотря ни на какие усовершенствования технических приемов производства, он никогда не нашел бы практического приложения. Но каменноугольный деготь получается как побочный продукт при добывании газа и разделяется при переработке на множество составных частей, из которых каждая имеет свое техническое применение. Вот главная причина, давшая возможность получить искусственный ализарин. Если бы не была развита химическая промышленность, основанная на утилизации различных частей дегтя, все фабрики попрежнему работали бы с мареной.

Развитие ализаринового производства шло еще быстрее анилиновых красок. Уже в 1876 г. в Германии, сосредоточившей у себя почти все производство, приготовлялось 240 тыс. пуд. 10% ализарина на $12^1/_2$ млн. руб., в 1878 г. оно дошло́ до 515 тыс. пуд., почти на 26 млн. руб. У нас химическая промышленность не привлекает к себе больших капиталов и не пользуется таким вниманием в направляющих сферах, как другие отрасли производств, но 26 млн. ⟨руб.⟩ показывают, что дело может обстоять совсем иначе там, где придерживаются иных, более правильных взглядов. Таким образом, мм. гг., совершился мирный переворот как неотразимое последствие научного завоевания,— переворот, который не могла ни предвидеть, ни остановить никакая могущественная власть. Результат его — десятки тысяч десятин земли, возвращенной земледелию в странах многолюдных, терпевших от хронического недостатка земледельческих продуктов; удешевление же окрашенных тканей, расходящихся преимущественно между небогатым классом, дает возможность делать сбережения и тратить их на удовлетворение других настоятельных потребностей. В России этот переворот отразился отчасти весьма плачевными последствиями. Рабочие на кавказских маренных плантациях, вследствие прекращения разведения этого растения, очутились в первые годы по введении искусственного ализарина в самом бедственном положении. Но такова уже судьба всех народов, стоящих в культурном отношении ниже других. История всех открытий несомненно свидетельствует, что замена естественных продуктов искусственными всегда ведет к выгодам, которыми прежде всего пользуются народы с более развитым образованием — там, где наука и общество идут рука в руку[9]

Мы обрисовали в общих чертах положение современной химии, ее успехи в области чистого знания и влияние их на промышленный прогресс. Но для нас, конечно, весьма интересно также знать, в каком положении находится химия в России, насколько русская наука принимала участие в этом общем движении. Эпохой начала развития естествознания в России будет считаться начало шестидесятых годов. Встречались, конечно, и ранее деятели и даже весьма выдающиеся, но они проходили почти бесследно, не встречая в обществе того отголос-

ка, который поддерживает ученого в постоянной борьбе из-за открытия истины. Они положили только семена, которые взошли, разрослись и дали плод в другое, более благоприятное время. Известный Мичерлих обратился, двадцать лет тому назад, к одному русскому химику со следующим вопросом: «Ваши молодые ученые приезжают к нам, занимаются очень усердно, оказываются часто людьми с блестящими способностями, делают весьма интересные исследования, а как вернутся домой, то уже более о них мы ничего не слышим. Скажите, отчего это происходит?»— Трудно было почтенному германскому ученому, привыкшему к условиям, в которых издавна стояла западная наука, объяснить, в какие условия становился тогда русский ученый, возвращавшийся в свое отечество. Если бы Мичерлих прожил еще десять лет, то вопрос разъяснился бы для него без посторонней помощи. Увлеченный общим порывом к знанию, охватившим сверху донизу интеллигентные слои русского общества, русский ученый почувствовал себя в иной сфере. Известно, что внимание общества сосредоточивалось тогда главным образом на естественных науках; физико-математические факультеты были переполнены учащимися, и, кроме того, еще большое число их рассеялось по университетам Германии. Это, конечно, не могло пройти без доброго результата для русской науки. Особенно посчастливилось тогда химии. Во всех выдающихся лабораториях Европы можно было встретить русских, из которых многие, вернувшись потом домой, уже не бросали своих занятий, как это было прежде. Кружок русских химиков настолько разросся, что уже в 1868 г.[10] решено было образовать химическое общество и издавать свой журнал. И то и другое существуют уже более десяти лет и хотя медленно, но постоянно расширяются. Это едва ли не единственное в России общество, существующее без правительственной субсидии. Работы русских ученых стоят всегда на высоте современной науки, затрагивают самые животрепещущие ее интересы и постоянно настолько поддерживают к себе внимание иностранных ученых, что парижское и германское химические общества имеют в Петербурге своих специальных корреспондентов. По общему признанию наших учителей-иностранцев, русской химии

принадлежит одно из почетных мест и имена Зинина, Бутлерова и Менделеева пользуются европейской известностью. Главный характер работ русских химиков есть исключительно теоретический; в этом отношении они нередко стоят впереди других. Нам из личного наблюдения очень хорошо известно, что в шестидесятых годах, когда современная химическая теория только начинала еще завоевывать себе должное место в среде немецких и французских ученых, в России она уже была несколько лет вполне формулирована и развита Бутлеровым и положена в основу его преподавания. Его статьи и особенно перевод его сочинения на немецкий язык немало способствовали ее усвоению и распространению между западными учеными. Другим блестящим примером служит система элементов Менделеева, впервые изложенная им десять лет тому назад на Московском съезде натуралистов и только теперь принятая и усвоенная западными химиками. Приведу несколько слов из книги французского академика Вюрца, изданной в прошлом году. «В последнее время работы Менделеева бросили новый свет на отношение, существующее между свойствами и атомными весами простых тел... Предположение русского химика не ограничивается той или другой группой элементов, но обнимает все простые тела химии...Оно просто в своих основаниях и плодотворно в следствиях... С помощью этой системы можно усмотреть весьма заметные уклонения, указывающие на то, что как будто существуют пробелы между двумя рядом стоящими элементами, и замечательно, что один из этих пробелов уже наполнен. Галлий Лекок де Буабодрана занял одно из этих мест, указанных Менделеевым. Числа, выражающие атомный вес и плотность этого нового металла, были заранее предвидены. Этот могущественный синтез русского химика необходимо иметь в виду постоянно, когда нужно классифицировать тела по их свойствам и реакциям или, одним словом, когда нужно взглянуть на предмет химии с высоты и во всем его объеме». Когда Вюрц писал эти строки, нашему химику готовилось новое торжество. Клев, исследуя составные части минералов гадолинита и итротитанита, нашел в них новый элемент, второй из описанных a priori Менделеевым в его системе. Сходство свойств оказалось до такой степени поразительным,

что Клев, описывая результаты своих наблюдений, счел нужным параллельно с ними привести и предсказания русского ученого.

Изучение химии немыслимо без занятий в лаборатории. Начало такому преподаванию было положено Либихом только в тридцатых годах. У нас систематические практические занятия введены лишь в некоторых университетах в шестидесятых годах, и, несмотря на то, мы имеем уже достаточный запас молодых научных сил. Нужно заметить, что то твердое положение, которое заняла химия в России, уважение, завоеванное ею у иностранных ученых, создались далеко не при тех благоприятных условиях, которыми пользуется эта наука на Западе. Для химика недостаточно библиотеки и спокойного кабинета, чтобы работать производительно, ему нужны лаборатория, материалы, денежные средства. Западному химику нет надобности тратить время на приготовление необходимого для исследования материала: он легко получает его через несколько дней со специально для того существующих заводов, русский же ученый должен, напротив, часто сам заниматься этим непроизводительным трудом или же ожидать, когда придет заказ, сделанный за границей. Такое же затруднение испытывается и относительно лабораторных аппаратов и инструментов. Сознавая громадную пользу, приносимую химией промышленности, прусское правительство первое в Европе начало устраивать обширные лаборатории. Две из них в Берлине и Бонне стоили около 700 000 талеров; затем явились прекрасные лаборатории в Саксонии и Венгрии; лаборатория Вены, одно из прекраснейших зданий этого города, построена знаменитым архитектором Ферстером и стоила 720 000 гульденов. Теперь в одной Германии можно насчитать более десяти новых лабораторий, снабженных всеми усовершенствованиями и средствами, необходимыми для поддержания их на высоте современного требования науки. Даже маленькая, бедная Финляндия несколько лет тому назад построила при Гельсингфорском университете лабораторию, стоившую 80 000 рублей. При таких условиях естественно, что не только научные, но и учебные занятия идут несравненно удобнее и быстрее. У нас только один Киевский университет, благодаря тому, что имеет собственные средства, построил

новую лабораторию, однако меньше финской, а старейший русский университет, стоящий в центре русской промышленности, имеет такую лабораторию, что ее не решились показать, когда император Бразилии, обозревая наши университетские учреждения, выражал особенное желание видеть ее. Большинство же наших университетских лабораторий по своим удобствам могут быть приравнены ко второстепенным германским. Кроме университетов, есть еще высшие технические учебные заведения, где преподавание химии должно иметь первенствующее значение. Правда, что и в образцовой в этом отношении Германии эти учреждения имеют менее обширные и более бедные лаборатории сравнительно с университетами, но в России встречаются такие аномальные явления, что в некоторых из такого рода заведений совсем нет химических лабораторий. Все это вместе взятое не может, конечно, не затруднять развития химических знаний в нашем отечестве, и, если эта наука в короткое время заняла такое видное место, то едва ли не следует опасаться, что дальнейшие ее успехи *будут идти в той же прогрессии*, как это замечалось до сих пор, если не изменятся противодействующие условия.

Но, кроме указанных материальных средств, легко достижимых, если только этого пожелают, есть еще один важный стимул, содействующий в высшей степени процветанию химии в передовых западных государствах и совершенно отсутствующий у нас; этот стимул мы назовем нравственно-экономическим. Никакое знание в стране не может прогрессировать, а напротив, будет постоянно оставаться предметом роскоши, если не будет находить себе применения в жизни народа. Для наук, имеющих обширное приложение к той или другой стороне человеческой деятельности и черпающих отсюда свой материал, это считается безусловно справедливым. Люди-практики нередко обращаются к русским химикам с вопросом,— в котором слышится упрек,— почему они занимаются исключительно теоретическими вопросами и не обращают внимания на технико-химические, которые могли бы иметь очень важное промышленное значение? К этому можно прибавить еще, что нередко такие практические вопросы важны и с научной точки зрения, что неизвестно практикам. Поучительный

ответ на такой вопрос дает история получения искусственного ализарина. Мы видели, что это важное открытие, произведшее переворот в технике и заменившее старую промышленность производством новых весьма значительных ценностей, имело своим началом чисто научное исследование. Химия в своей экспериментальной части, предпочтительно пред всеми другими сходными с ней науками, дает возможность практике утилизировать ее выводы, но в то же время и сама в значительной степени может пользоваться материалом, доставляемым практикой. Нет никакого сомнения, что те миллионные затраты, которые делаются правительствами западных государств на устройство лабораторий, и те частные содействия в различной форме, усиливающие их успешную деятельность, главным образом обусловливаются значением химии для промышленности, но это дает науке возможность в то же время идти к своим собственным целям, которые окажут человечеству непосредственную пользу, может быть, в весьма отдаленном будущем. Было бы ошибочно думать, что новым химическим институтам ставится в обязанность преследовать, хотя бы на втором плане, утилитарные задачи. Такой взгляд был бы недостоин правительств, служащих представителями образованных наций. Действиями их, напротив, руководит коренное убеждение, что только свободное развитие науки может принести настоящие плоды и содействовать культурному и экономическому подъему и процветанию народов; стараться же приурочить науку к достижению известных, исключительных, хотя бы и полезных целей, значит привести ее скоро к застою, а далее к несомненному падению.

Высокий уровень развития химической промышленности возможен только при непременном условии ее тесного общения с наукой. Только тогда возможно рациональное пользование тем, что дает нам природа, когда мы всесторонним образом воспользуемся изучением свойств перерабатываемого нами продукта. Как врач, прежде чем начать лечение, исследует и определяет характер болезни, так химический заводчик, прежде чем пустить материал в работу, должен посредством анализа определить его доброкачественность. Каждый завод или фабрика, употребляющая или продающая какой-нибудь

химический продукт, имеет одного или нескольких химиков, специально занятых определением его достоинства. Продавец по анализу сдает товар, покупатель принимает и в свою очередь анализирует, и расчет производится по процентному содержанию чистого продукта. Эти элементарные принципы рационального заводского хозяйства давно уже введены повсюду, наша же практика до сих пор остается им совершенно чуждою. Нечего и говорить, что руководство всем заводом должно находиться в руках химика. На некоторых из английских и немецких заводах существуют лаборатории, где служащие химики заняты теоретической разработкой различных практических вопросов, изысканием новых способов производства или новых продуктов, и в химической литературе теперь вовсе не редкость, что публикуется работа, сделанная в одной из подобных лабораторий. Естественно, что такая постановка промышленности вызывает запрос на химические знания и вследствие этого многие посвящают себя изучению этой науки. Развитие химических знаний и распространение их в массе публики, таким образом, находится в сильной зависимости от развития химической промышленности. Подтверждение этой мысли мы естественно должны искать в тех странах, где особенно сильно развито химическое образование, и, действительно, Франция, а особенно Германия дают наглядное доказательство ее справедливости.

Запас химических сил Германии, выпускаемый по преимуществу лабораториями университетов, так велик, что не только удовлетворяет внутреннюю потребность, но снабжает и все другие страны Европы и Америки. За недостатком капиталов, Германия уступает Англии и даже Бельгии в размерах тех отраслей промышленности, которые немцы называют chemische Grossindustrie, но зато она с избытком приготовляет продукты, производство которых требует высокой химической культуры. Кроме ализарина, здесь же сосредоточено производство и других важных продуктов, например хинина. Германия в то же время справедливо гордится тем, что множество заводов в других странах управляются ее химиками или иностранцами, получившими свое образование в ее лабораториях. В каком же поло-

жении стоит в этом отношении химия в России? Насколько наша промышленность пользуется ее услугами сама и в свой черед содействует дальнейшему ее развитию? Вот вопросы, которые могут получить истинное освещение только после изучения положения нашей химической промышленности. Здесь мы найдем также разгадку тому, действительно до известной степени странному явлению, что русские химики заняты исключительно теорией, между тем как американские, стоящие, повидимому, в условиях, сходных с нашими, обращают свое внимание преимущественно на практику. Верное понимание настоящего положения важно не только для занимающего нас вопроса, но еще более для разрешения национально-экономических задач, которые давно уже ждут своей очереди. В настоящем случае мы не можем с достаточной подробностью разобрать все те разнообразные явления, которые участвовали в создании теперешнего положения русской химической промышленности, но, чтобы наши выводы не были голословны, бросим на некоторые из них хотя бы беглый взгляд. Мы остановимся по преимуществу на химических заводах, ибо они не что иное, как весьма обширные, специализировавшиеся лаборатории, и всякое движение в соответствующей им части науки должно отражаться на них скорее всего. По статистическому атласу Тимирязева[11], составленному на основании официальных сведений, в 1867 г. собственно в России было 96 химических заводов с годовою производительностью в 4,747 млн. ⟨руб.⟩, а в Царстве Польском 72 завода на 685 700 ⟨руб.⟩, всего на 5,123 ⟨млн. руб.⟩[12], по сведениям же, доставленным заводчиками на мануфактурную выставку 1870 г., годовое производство доходит до 7 млн. ⟨руб.⟩. Правильнее брать среднюю величину, ибо официальные данные всегда уменьшают размер производств, а на выставке показывали более действительного, так как было заявлено, что размер производства будет приниматься во внимание при присуждении наград. Но с тех пор прошло 12 лет, и производство должно возрасти, ибо несомненно, что наша мануфактурная промышленность расширилась, а следовательно, увеличилось и потребление всех необходимых для нее материалов, в том числе и химических. Так должно было быть, на самом же деле едва ли не произошло

уменьшение. За такое предположение говорят различные данные и соображения. Так, нам известно, что два из более значительных заводов около Москвы с производством на 287 тыс. ⟨руб.⟩ прекратили свою деятельность, а самая значительная фирма Малютина и К°, производившая на 1 674 000 ⟨руб.⟩ и работавшая преимущественно гарансин, сократила свою деятельность более чем на две трети, вследствие появления искусственного ализарина, новых же значительных заводов в этот период не появилось. Тарифом 1868 г. размер пошлин на химические продукты и красильные материалы оставлен прежний или возвышен столь незначительно против тарифа 1857 г., что повышение не покрывает разницы, происшедшей с тех пор от падения курса нашего бумажного рубля. А между тем техника многих производств сделала на Западе за это время большие успехи, и стоимость большинства химических продуктов понизилась иногда весьма значительно. В то же время развитие железных дорог дало возможность дешевле и во всякое время доставлять к нам продукты заграничных химических заводов. Результатом было то, что наши заводы должны были сократить или даже совсем оставить производства по некоторым отделам. Постоянно, из года в год, увеличивающийся привоз химических продуктов и красильных веществ показывает, что потребности наших расширяющихся мануфактур удовлетворяются не русскими, а преимущественно иностранными химическими заводчиками. Размер производства около 6 млн. ⟨руб.⟩ в государстве, считающем более 70 млн. жителей и по количеству веретен на бумагопрядильнях занимающем четвертое место в Европе, — это ничтожный размер; он менее четвертой части того, что требуется нашим внутренним рынком. Ничтожность эта выразится еще резче, когда припомним, что в Германии один только ализарин производится ежегодно на 26 млн. руб., а эта страна имеет веретен только вдвое больше против России. Какое серьезное значение для России имеет эта промышленность, видно уже из того, что эта статья по размерам своим занимает четвертое место между всеми ввозимыми к нам товарами. Из приводимой ниже таблицы видно, что с 15,558 млн. ⟨руб⟩. в 1868 г. ввоз увеличился до 30,558 млн. ⟨руб.⟩ в 1874 г.[13] По размерам он ближе подходит к сумме

ввоза машин и аппаратов. Но для нас в настоящем случае важны не столько размеры, сколько характер производства. Не найдем ли мы хотя с этой стороны чего-нибудь утешительного для русской химии? Вот таблица, указывающая сумму привоза красильных и химических материалов за десять лет по европейской границе:

1868 г.	1869 г.	1870 г.	1871 г.	1872 г.
15 558 191	16 094 648	17 650 158	21 685 363	21 175 140
19 780 438	*22 278 042*	*25 215 765*	*30 449 763*	*31 658 932*
1873 г.	1874 г.	1875 г.	1876 г.	1877 г.
24 163 581	25 304 980	30 442 075	20 311 213	17 123 835
37 014 952	*38 023 081*	*47 678 450*	*33 136 360*	24 066 339*

Как количество потребляемого железа принимается некоторыми экономистами мерилом культурного развития страны вообще, так, в частности, для определения степени развития химической промышленности служит размер производства серной кислоты или соды. Эти два вещества, не будучи годны для непосредственного удовлетворения нужд человека, представляют материал, о котором можно сказать, что нет такого фабричного или заводского продукта, в создании которого они не принимали бы прямого или косвенного участия, и давно уже Либих сказал, что страна, не производящая серной кислоты и соды, не имеет заводской промышленности.

Определить количество фабрикуемой у нас серной кислоты не представляет затруднений, даже при отсутствии статистики, зная,

* Эти цифры взяты из «Обзора внешней торговли» за 1877 г., где количество привоза группируется согласно рубрикам, принятым в нашем тарифе. Но они не дают вполне точного понятия о степени зависимости нашей промышленности от иностранных химических заводов, потому что, по неправильной системе группировки, в «отдел химических продуктов» не входят многие товары несомненно химического производства, как, например, фосфор, клей, лак, эфир, хлороформ, стеарин и пр. Чтобы составить ясное представление о степени зависимости страны от химической промышленности других народов, следует принимать во внимание ввоз всех продуктов, которые стоят в тесной связи с развитием химических знаний и производств. Если к приведенным цифрам прибавим еще только более выдающиеся суммы ввоза химических произведений, не вошедших по тарифу в статью «химические продукты», то получим результат, более близкий к действительности. Второй ряд цифр таблицы получен, таким образом, прибавлением суммы ввоза цемента осветительных масел и сахара-сырца.

сколько ежегодно ввозится к нам серы. За исключением части, идущей на приготовление пороха, вся сера перерабатывается в кислоту, колчедан же у нас на это почти не употребляется. За три года до введения нового тарифа средний годовой привоз серы равнялся 450 тыс. пуд., с понижением же пошлины на серную кислоту и на некоторые другие химические продукты он сразу упал до 225 тыс пуд., потом снова стал подниматься и в среднем за 9 лет (1869—1877) дошел до 440 тыс. пуд. Предполагая, что на нужды военного министерства расходуется 70 000 пуд., что равняется 700 000 пуд. пороха, из остальной серы мы получаем около 1 млн. пуд. серной кислоты; прибавим сюда 30 тыс. пуд. колчеданной, всего, следовательно, у нас фабрикуется 1 030 000 пуд. на $2{,}_{018}$ млн. руб. Эта цифра скорее больше, чем меньше действительной. Англия же производит около 11 млн. пудов. Недостаточность этого производства пополняется постоянно возрастающим привозом из-за границы: в 1865 г. на 243 тыс., а в 1876 г. почти на миллион[14]. За 12 лет (1865—1877) привезено на $7^1/_4$ млн. руб. Следует заметить, что сама кислота, как продукт крайне неудобный для перевозки, почти не привозится; к нам идут только ее соли, что в значительной степени поддерживает наше внутреннее производство. Цена на кислоту за тот же период времени увеличилась с 1 руб. до 1 р. 60 коп. за пуд.

Итак, производство этого основного химического продукта у нас незначительно и в течение 12 лет не только не показывает наклонности к возрастанию и удешевлению, но даже уменьшилось и вздорожало. Это обусловливается главным образом положением в России содового дела. Где фабрикуется сода, там расходуется много серной кислоты. Характеризовать наше положение по отношению к содовому производству очень легко: у нас совсем нет содовых заводов*. По поводу этого грустного для нашей промышленности явления было писано и говорено очень много, и мы не будем здесь повторять старое. В немногих словах причины его сводятся к следующему: низкая пош-

---

* Содовый завод в Барнаульском округе нельзя принимать во внимание как по ничтожности размеров его производства, так и потому, что он вырабатываст соду из самородной глауберовой соли.

лина на привозную соду и в то же время не только отсутствие покровительства, но и противодействие внутреннему производству. Тогда как Германия, при вполне сформировавшейся и окрепшей промышленности, удерживает долгое время пошлину на кристаллическую соду в 11 коп. с пуда, а во Франции до 1860 г. она оплачивалась 1 р. 25 коп., а потом пошлина понижена до 57 коп., — у нас с 1850 г. она оплачивается только 10 коп. Благодаря любезности тогдашнего прусского министра торговли, мы имели возможность в 1866 г. ознакомиться на государственных ломках соли в Стассфурте с отношением соляной регалии к содовому производству. Оказалось, что, взимая 3 талера с центнера соли для домашнего употребления, прусское правительство продавало ее для содовых заводов по 3 зильбергроша за центнер, т. е. по 3 коп. за пуд., — цена, в которую обходилось добывание соли самому правительству. В то же время у нас заводчик, пожелавший заняться выработкой соды, должен был покупать соль в Москве по 27 коп. и, кроме того, платить еще казне акциз в 30 коп. «Таким образом создался, — говорит записка московского купеческого съезда, — тот странный, за границей нигде не встречающийся факт, что за соду у нас хотят брать с заводчиков акциз около 30% стоимости, а ввозную пошлину назначают при этом около 6%». После долгих колебаний в 1867 г., наконец, разрешен был отпуск безакцизной соли для содовых заводов, но без дозволения употреблять ее для других химических производств, хотя повсюду глауберова соль пользуется одинаковым покровительством с содой, и мы ежегодно получаем ее из Англии с лишком на 300 тыс. ⟨руб.⟩ Новые правила в то же время вносили такой стеснительный контроль, что отбивали всякую охоту приняться за это дело. Дешевизна иностранной соды, низкая пошлина и внутренние стеснения удерживают до сих пор от этого дела предпринимателей, так как здесь требуется затрата довольно значительного капитала. Осторожность эта объясняется еще неудачей одного завода, который нерационально пытался ввести десять лет тому назад такой способ получения соды, который только в последнее время с успехом применен за границей, между тем как у нас несомненно более выгоден старый способ Леблана[15].

Отсутствием содового производства обусловливается то, что у нас не вырабатывается белильная известь, и этот продукт, необходимый для хлопчатобумажных мануфактур, мы сполна получаем из Англии или Франции, платя им ежегодно около миллиона рублей. Соляная кислота, при развитии содового дела, составляет такой дешевый продукт, что многие английские содовые заводы не находят выгодным собирать ее и озабочены тем, чтобы без вреда для окрестности выпустить ее в воздух или почву, а в России она дороже серной кислоты, которую могла бы, при иных условиях, заменить во многих случаях с большим удобством. Рядом с содовым делом возникает еще множество других производств, и всего этого мы не имеем главным образом потому, что своевременно не решались снять акциз с соли. Теперь, когда пошлина на наиболее употребительный вид соды с доставкой ее в Москву составляет только 11% цены, было бы рискованным начинать это дело, так как можно опасаться, что иностранные заводчики временным понижением цены могут убить производство в самом его зародыше. Двадцать лет тому назад положение было иное. Цена на соду в Англии была выше, а у нас можно было дешевле иметь главные материалы: серную кислоту и соль, да и капиталы не были отвлечены от производительных затрат громадными внутренними займами. Чтобы показать нашу зависимость в этом отношении от иностранцев, скажем, что в 12 лет мы переплатили за соду и другие связанные с ней продукты 30,$_{096}$ млн. ⟨руб.⟩ В последнее время много говорилось об уничтожении соляного акциза. Надежды, возлагаемые на эту меру, может быть, справедливы, а может быть, и слишком преувеличены, но отпуск безакцизной соли для всех технических и сельскохозяйственных употреблений должен быть несомненно разрешен безотлагательно.

Охарактеризовав положение главных отраслей химической промышленности, нам остается очень мало сказать об остальном. Это остальное так миниатюрно, что почти не заслуживает внимания. Из 96 заводов, указанных в статистическом атласе, только на 9-ти сумма производств превышает 100 тыс. ⟨руб.⟩ и на 11—50 тыс. ⟨руб.⟩; из остальных же есть такие, которые вырабатывают на сотни рублей.

Добавим еще немного о тех производствах, которые стоят независимо от серной кислоты и соды. Здесь на первом плане станут цемент и ультрамарин. Тарифная Комиссия 1867 г., придерживаясь странного взгляда, что несуществующие производства не заслуживают покровительства, отнесла цемент к товарам беспошлинным, и только в 1873 г., вследствие значительного ввоза, он обложен 3 коп. с пуда, что составляет менее 1% цены и, конечно, не может считаться покровительством внутреннему производству; на ультрамарин пошлина равняется 10% стоимости. Хотя в последнее десятилетие у нас появились цементные заводы, но производство их далеко не удовлетворяет внутренней потребности; ультрамариновых же заводов мы не имеем[16]. Обоих товаров, вместе с берлинскою лазурью, ввезено в 12 лет на $21^{1}/_{2}$ млн. ⟨руб.⟩ — В Пермской губернии существуют богатые залежи прекрасной хромовой руды, законтрактованной англичанами; масса животных остатков не находит у нас почти никакого употребления, и только более ценные отчасти сбываются за границу. Оба эти материала дают весьма ценные продукты: хромпик и синькали. Первый фабрикуется только на одном заводе Вятской губернии[17], а последний составляет почти исключительно предмет кустарного производства[18]. Ежегодный ввоз их простирается до 300 тыс. руб.

Мы коснулись всех главных отраслей химического производства, относящихся по преимуществу к минеральной природе; теперь перейдем к продуктам органическим. Здесь по размерам и по ценности, а также по всенародно-государственному значению следовало бы поставить на первом плане винокурение, но оно занимает совершенно особое положение, не идущее в параллель со всею остальною промышленностью. Мыслимое ли дело ввести какое-нибудь усовершенствование на винокуренном заводе, когда малейшее изменение в системе винокурения вызовет появление акцизного чиновника и немедленное закрытие завода? Точно так же мы не имеем возможности говорить о сахароварении, производствах нефти и виноделии. В них обращаются очень значительные капиталы, и успехи их и надежды на дальнейшее совершенствование, без сомнения, находятся в тесной зависимости от развития у нас химических знаний, но в то же время

и еще в большей степени они зависят и от других условий. Так, свеклосахарное производство и виноделие, несмотря ни на какие технико-химические усовершенствования, не могут достигнуть полного блеска без усовершенствования культуры свекловицы и винограда. Теперь мы остановимся на тех производствах, которые мало обращают на себя внимание общества и правительства и остаются в безотрадно загнанном положении, хотя народно-экономическое их значение стоит вне всякого сомнения, для занимающего же нас вопроса они представляют особенно выдающийся интерес. Мы разумеем производство различных красящих веществ. Если серная кислота и сода служат мерилами экстенсивности заводской промышленности, то степень развития производства искусственных красок еще лучше характеризует ее интенсивность. Там на первом плане является капитал, здесь же — знание. Наши заводы серной кислоты, хотя, разумеется, прихрамывая, ведутся нередко простым мастером из крестьян, анилиновый же или ализариновый завод немыслим без хорошо образованного техника. С химической точки зрения красильные вещества представляют интерес не потому только, что большинство исследований последнего времени, получивших прямое техническое применение, относится к краскам и составляет в то же время весьма важные приобретения для самой науки, — здесь важна для нас та нравственная и материальная связь, которая становится еще теснее и крепче между наукой и практикой, к их обоюдной выгоде. При всем уважении и доверии, которым пользуется наука на Западе, рутина и эмпиризм занимают в технике иной раз еще весьма видное место. Едва ли найдется хотя одно производство, которое не было предметом неоднократных исследований, но между ними есть и такие, которые возникли чисто эмпирическим путем и до сих пор еще недостаточно освещены химией; кроме того, почти в каждом техническом деле встречаются различные частные вопросы, не нашедшие себе рационального объяснения. Все это дает повод людям эмпиризма думать, что практика имеет свои собственные методы и должна развиваться самостоятельным путем, по временам только обращаясь к науке за разрешением того или иного затруднения. Такой взгляд, встречающийся по преиму-

ществу в странах с низкой общественной культурой, не может не оказывать вредного влияния, и чем более подобные убеждения распространены между промышленным классом, тем вернее производства осуждены на рутину и застой. Вновь возникшие в последнее время производства красильных веществ стоят в совершенно обратных условиях. Получив свое начало в исследованиях нередко чисто теоретического направления, перенеся, лишь в увеличенных размерах, в свои мастерские прямо из лабораторий и метод, и материалы, практика этого дела встала в полную зависимость от химии. Дальнейшая разработка дает постоянно новые продукты для техники, которая тем самым вынуждена зорко следить за каждым шагом науки, чтобы не потерять вследствие конкуренции и то, что она уже имеет. Химические заводы, в свою очередь, доставляют очень часто весьма интересные материалы для исследований. Приготовляя известный фабрикат в размерах, несравненно более обширных, чем это можно сделать в лаборатории, они получают много других веществ, составляющих результат побочных химических процессов. Производя свои опыты в лаборатории, химик должен тратить много времени и дорогого материала, чтобы получить эти вещества в количестве, достаточном для исследования, иногда же их образуется так мало, что они легко могут быть пропущены без внимания. Нередко также фабрикант, желая упростить условия реакции или заменить один материал другим, более дешевым, получает рядом с прежним продуктом еще новые. Все это дает новый материал для исследования и передается обыкновенно в руки химика. В последнее время такие случаи очень часто были поводом к весьма интересным научным открытиям. Таким-то образом установляется солидарность интересов между лабораторией и заводом.

Обратимся теперь к нашему положению. Озабочиваясь постоянно усиливавшимся ввозом красильных веществ и тем зависимым положением, в которое ставилась наша мануфактурная промышленность, получавшая все краски из-за границы, правительство, а особенно представители значительных фабричных фирм давно уже хлопотали о замене главных красильных материалов — марены и индиго —

своими отечественными продуктами. Принятые меры, как мы видели, увенчались полным успехом относительно марены. Попытки перерабатывать марену в красильные экстракты тоже дали хорошие результаты. Но едва лишь явилась надежда не только эмансипироваться от иностранцев, но, пользуясь огромными пространствами свободной земли на Кавказе, даже снабжать нашей мареной Европу, как появился искусственный ализарин и с трудом созданная промышленность сразу прекратилась. Наши фабрики снова попали в кабалу к иностранным заводам и на этот раз с меньшей надеждой вырваться из нее в скором времени.— Гораздо менее удачны были опыты разведения растений, дающих индиго. Это дорогое красящее вещество до сих пор остается произведением жаркого климата Ост-Индии. Ввоз его мало возрастает, ибо заменяется синими анилиновыми красками, но все-таки составляет довольно крупную цифру, колеблющуюся между 4 и 6 млн. руб. Было бы нерационально вновь поощрять премиями или субсидиями разведение его в России, ибо здесь легко может повториться история с мареной. Искусственное индиго уже получено несколькими германскими химиками, и остается только найти способ приготовления его, который был бы удобен для практики, что, вероятно, не заставит долго себя ждать, или же индиго заменится какой-нибудь вновь открытой искусственной краской вроде синего ализарина, полученного два года тому назад. Гораздо более желательно, чтобы приняты были меры, которые доставили бы это открытие на долю русских химиков и чтобы им могла воспользоваться преимущественно наша отечественная промышленность.

С введением анилиновых красок, ализарина и эозина в красильное дело привоз их постоянно возрастал; так в 1869 г. привезено на 273 тыс. ⟨руб.⟩, а в 1875 г. —на 2,634 млн. ⟨руб.⟩, в два же предшествующие года он был, вероятно, не менее $3^{1}/_{2}$ млн. ⟨руб.⟩ Всего с 1869 по 1877 г. привезено с лишком на 10 млн. ⟨руб.⟩ Но есть основание думать, что в действительности сумма эта еще более нами приведенной, потому что ализарин и эозин явились после введения последнего тарифа и, может быть, в таможенных отчетах показываются в другой форме, под именем красильных веществ, «особо не поименованных»,

которые оплачиваются более низкой пошлиной. Во всяком случае в течение последних 11 лет мы заплатили за эти краски никак не менее 16 млн.<руб.>Условия, в которые поставлено у нас производство этих красильных материалов, таковы, что они не вошли еще в круг деятельности наших химических заводов. Хотя размер пошлины на них составляет самую высшую норму обложения нашего тарифа по химическим продуктам и может показаться, что 4 руб. 40 коп. на пуд достаточно гарантируют русского предпринимателя, но если обратить внимание на то, какой процент стоимости выражает эта пошлина, то окажется, что она менее чем ничтожна. Допустив, что ализарин оплачивается правильно, оказывается, что он несет самый высший налог в 8%, затем наиболее дешевый фуксин — 7%, далия платит 2%, а метиловая зелень — 0,8%. Но, кроме низкой пошлины, русский заводчик должен платить еще внутренние налоги. Для фабрикации фуксина, исходного продукта для приготовления всех остальных анилиновых красок, требуется соль, обложенная акцизом. Чтобы получить синие краски, необходим спирт, обложенный еще более высоким акцизом. Уксусная кислота, необходимая для получения анилина, гораздо дороже заграничной, тоже по причине акциза на спирт[19]. Если бы, однако, кто-нибудь, несмотря на все эти затруднения, вздумал попытать счастья, то совершенно неожиданно встретил бы новое затруднение — в запрещении продавать свои произведения не иначе, как в виде кристаллов. Это распоряжение, изданное в 1875 г., очевидно, мотивировалось тем, что в кусках и порошке анилиновые краски содержат много мышьяку, в кристаллических же его меньше, хотя во всяком случае в дозе, достаточной для отравления. В течение многих лет со времени открытия этих красок они не продавались иначе, как в порошке или в кусках, и нигде, однако, не делались распоряжения, подобные указанному. Запрещалось только употреблять их для подкрашивания ликеров и т. п. иначе, как в совершенно чистом виде. Но еще ранее издания нашего указа техника этого дела развилась настолько, что фабрики иначе не пускали в продажу своих изделий, как в кристаллах; те же краски, которые и доныне не удалось получить в кристаллическом состоянии, продаются всюду в порошке.

Запрещение является, следовательно, с одной стороны —запоздалым, а с другой — предъявляющим требования невыполнимые. Таким образом, являясь совершенно излишним по отношению к привозным анилиновым краскам, указ 1875 г. лежит всею тяжестью на внутреннем производстве. В течение года, а может быть, и более, заводчик, не успев приспособиться к кристаллизации фуксина, не имел бы возможности сбывать его, хотя есть возможность получить его в порошке не менее чистым, чем и в кристаллах, и, кроме того, он лишался права производить все некристаллизующиеся краски. Нельзя, конечно, сказать, чтобы эти условия были единственной причиной тому, что у нас до сих пор нет производства анилиновых красок и ализарина, но едва ли можно сомневаться, что их влияние было весьма не благоприятно*. Тотчас за открытием искусственного ализарина в России появились два завода, но они скоро закрылись по невозможности конкурировать с немецким фабрикатом. — Мимоходом мы упомянули о значении акцизного спирта для фабрикации анилиновых красок, но неудобство обложения спирта, употребляемого в технике, наравне с остальным, не ограничивается одним этим случаем. Хотя размеры его технического применения не столь значительны, как соли, но высокая, вследствие акциза, цена этого материала отражается вредно на весьма многих и разнообразных производствах. Кроме приготовления лаков, он может перерабатываться в уксусную кислоту и ее соли,

---

* Цитированное распоряжение, может быть, косвенным образом послужило к тому, что некристаллизованные анилиновые краски привозятся в Россию под каким-то другим названием и оплачиваются гораздо более низкой пошлиной сравнительно с настоящими. Близ Москвы существует филиальное отделение одной известной германской фирмы, занимающейся только очисткой красок. Такого рода игра на разницу в пошлинах, верно рассчитанная на *недосмотр* и на *незнание* наших таможен,— явление, повидимому, нередкое и, разумеется, служит к прямому подрыву наших заводчиков. Нам передавали как факт, не подлежащий сомнению, что растворимое стекло, обложенное 30-коп. пошлиной, чтобы избежать ее, привозится к нам отчасти в порошке и под именем толченого стекла пропускается беспошлинно. При таких условиях привозное растворимое стекло вытесняет наше и существующим заводам угрожает закрытие.

уксусный натрий, ярь-медянку, уксусный свинец, необходимый для фабрикации белил; из спирта получаются эфир и хлороформ, которые, кроме обширного медицинского, имеют отчасти и техническое употребление, наконец, спирт необходим в красильном деле. Эти соображения давно уже обратили на себя внимание во всех государствах, где налог на спирт составляет доход казны, и всюду технике разрешается употребление безакцизного спирта. Там, где доход этот, как, например, в Англии, значителен, устанавливается денатурализация спирта, т. е. спирт смешивается с такими веществами, которые, не вредя техническому применению, делают его негодным для питья. Лет пятнадцать тому назад наше министерство финансов поднимало этот вопрос, но не решилось ни на какую меру. Главным препятствием к принятию либеральной промышленно-финансовой политики внутри государства всегда были опасения злоупотреблений. Боялись потерять из казенного дохода десятки тысяч и заставляли нас переплачивать миллионы.

В заключение упомянем еще об одной статье, важной как по ее значению для фабричного производства, так и по сумме, уплачиваемой за нее за границу: это — различные красильные экстракты. За 12 лет их привезено на 21 млн. ⟨руб.⟩ Производство их до такой степени просто, что нельзя не удивляться, как до сих пор оно не привилось у нас в достаточных размерах. При средней цене в 11 руб. пошлина в 1 р. 40 коп. составляет около 13%, при уплате же золотом — 17%. Вероятно, последнее обстоятельство и было причиной того, что в Москве, как нам сообщали, в последнее время появился свой экстракт красильной грушки. Впрочем, кошенильные экстракты выделывались и раньше, но количество их, требуемое красильным делом, ничтожно сравнительно с тем, сколько расходуется сандальных экстрактов. Так как едва ли можно рассчитывать на скорое повышение курса и отмену золотой пошлины, то есть надежда, что эта фабрикация разовьется.

Всего различных красильных материалов за 10 последних лет привезено на $141{,}_{058}$ млн. ⟨руб.⟩, а вместе с химическими продуктами — на $209{,}_{809}$ млн. ⟨руб.⟩ Цифра, кажется, достаточно солидная, чтобы

обратить на нее должное внимание. Не забудем, что ввоз этих продуктов с каждым годом увеличивается.

В более благоприятном свете представляются стеариновые заводы. Продукты их по достоинству мало уступают заграничным и вполне удовлетворяют внутренний спрос. Развитие этого дела, очевидно, обусловливается дешевизной у нас сала, и если наши стеариновые заводчики не достигли того, чтобы сбывать свои свечи за границу, то этому в значительной степени препятствует пошлина, которую они должны выносить на иностранных рынках. Так, по германскому тарифу они оплачиваются 80 коп. с пуда, стеарин же, не отлитый в свечи, — 44 коп.

Вот, мм. гг., правдивый эскиз нашей химической промышленности. Характер ее понятен для каждого, кто несколько вдумывался и всматривался в ее положение; он наглядно выясняется на наших мануфактурных выставках, а еще резче на выставках международных. У нас, за немногими исключениями, существуют только такие производства, для которых требуется наименьшая сумма химических знаний; но и при этом отсутствуют некоторые основные продукты и вообще размер производства не удовлетворяет внутреннего спроса. В тех случаях, когда, благодаря дешевизне материалов, мы могли бы явиться с произведениями наших заводов на иностранный рынок, нам преграждают путь заграничные тарифы или различные внутренние стеснения, как, например, при вывозе спирта [20]. Производства, требующие основательного научного изучения предмета, живо отражающие на себе современное движение химии, в полном отсутствии.

Итак, со стороны химической промышленности, развитие химии в России не может ожидать в настоящее время какой-либо поддержки. Русский фабрикант и химик идут совершенно различными дорогами, и потому первый редко видит пользу от второго. Вот где ответ на обращаемый к нам упрек в том, что мы витаем в отвлеченных сферах теории. Заинтересуйте химика в вашем деле не только материально, но и нравственно, и он охотно, не изменяя науке, изменит план своих исследований так, чтобы в результате могла оказаться польза для отечественной промышленности. Какой интеллектуальный стимул

заставит русского ученого бросить интересующие его вопросы и обратиться к другим, если из удачного разрешения их извлечет пользу немецкий или французский химик и заводчик? Выше было упомянуто, что вопрос об искусственном получении индиго уже разрешен с научной стороны. Представим себе, что найдут новый способ его приготовления, удобный и выгодный для техники. Разве наша техника, приученная ходить по хорошо известной дороге, решится приняться за это новое дело? В настоящее время, кажется, наступила очередь искусственному получению хинина; вопрос этот интересует также одного известного русского химика, наиболее опытного нашего экспериментатора. Можно с уверенностью предсказать, что он остановится в своих исследованиях, как скоро ему удастся достаточно осветить вопрос с научной стороны. Словом, если бы даже кому-нибудь из нас удалось самое невероятное, например, удобное получение искусственного золота, и для этого потребовалась бы затрата значительного капитала, то пришлось бы наверное ехать продавать свой способ за границу.

Но оставим химию высшей школы. Выдающиеся открытия случаются редко и не всегда выпадают на долю даже первоклассных ученых. Существуют ли у нас побудительные причины к приобретению ординарных знаний? Контингент лиц той или другой профессии, как количество товара, определяется спросом. Потребовались в новые судебные учреждения юристы — и юридические факультеты переполнились; когда же это требование удовлетворилось, волна хлынула на медицинский факультет, чтобы удовлетворить спрос на врачей. За исключением Петербургского университета, естественные факультеты всех других университетов вот уже более десяти лет имеют сравнительно ничтожное число учащихся. До некоторой степени можно себе объяснить, что молодые люди, посвятившие себя по преимуществу биологическим наукам, за исключением учительства, не находят практического применения своих знаний; но чтобы человек, хорошо знакомый с химией, не нашел себе занятий в стране, где постоянно слышатся жалобы на недостаток образованных техников, это уже явление странное. А между тем это — факт, не подлежащий сомнению.

Иностранцы, управляющие нашими химическими заводами, и химики-колористы в большинстве случаев владеют весьма поверхностными научными познаниями, а наши студенты-химики остаются без работы[21]. Такое положение дела совершенно ненормально и заслуживает серьезного размышления.

Ходячее мнение упрекает нашу промышленность в недостатке предприимчивости. Это в значительной степени справедливо; но, судя по тому, что многие весьма важные отрасли химической промышленности не привлекают даже иностранных капиталов, можно заключить, что они действительно поставлены в условия, неблагоприятные для их существования. Там, где условия были благоприятны, не было недостатка в русских предпринимателях. Припомним, сколько энергии и денег было затрачено, чтобы поставить у нас настоящим образом производство керосина, но дело не шло. Оно тормозилось сначала отдачей на откуп нефтяных источников, а потом акцизною системой, мешавшей развитию техники производства. Как только уничтожили акциз, русский керосин быстро стал вытеснять американский и теперь вполне господствует во всей восточной и средней России. Рядом с этим, как это обыкновенно бывает, возникли такие производства, которые не имелись в виду, когда заботились упрочить керосиновую фабрикацию. Оказалось, что кавказская нефть, уступая американской в количестве тех частей, которые идут на освещение, богата другими, годными на выработку смазочных масел, и наши смазочные масла нашли уже хороший сбыт за границей.

Одним из главных условий для поднятия нашей химической промышленности должна быть уверенность, что она найдет на время, необходимое для ее развития, достаточную охрану от иностранной конкуренции. При составлении тарифов обыкновенно обращалось внимание почти исключительно на защиту мануфактур. Чтобы достигнуть той ступени развития, когда по качеству и цене наши ситцы и сукна могли бы конкурировать с привозными, не ограничивались высоким тарифом на пряжу и ткани, но старались доставить возможно дешевле и все необходимые для фабрик материалы. С этой целью все химические и красильные вещества были обложены самою ничтож-

ною пошлиной. Фабриканты, отстаивая свои ближайшие интересы, не особенно, конечно, заботились об интересах заводчиков, так как удешевление каждого материала для них — прямая выгода, и были голоса, требовавшие еще большего понижения пошлины. Но между ними были люди, указывавшие на необходимость повышения. Ближе знакомые с сущностью дела, они гораздо шире понимали задачу покровительства отечественной промышленности, сознавая вполне отчетливо, что до тех пор, пока русские фабрики не найдут возможности приобретать бóльшую часть материалов у своих заводчиков, они не будут совершенно самостоятельны. Одностороннее покровительство мануфактур и эгоистическое отношение к таможенной политике фабрикантов создали такое положение, что наши фабрики находятся в полнейшей зависимости от иностранных отбельных и красильных материалов. Представим себе, что Россия вступила в войну со своими западными соседями. Привоз морской и сухопутный как сырых, так и обработанных химико-красильных продуктов совсем прекратится. Мм. гг.! Мы отказываемся изобразить ту картину бедствия, в котором очутится тогда вся наша промышленность![22]

Химические продукты столь же существенно необходимы для фабрик, как первоначальный материал: хлопок, шерсть, шелк; но в формировании стоимости окончательного продукта — ситца, сукна, шелковой ткани — роль их незначительна. Убавляя пошлину на химические вещества на 2—10% их стоимости и убивая этим внутреннюю заводскую промышленность, следует, конечно, обратить внимание, насколько через это выигрывают фабрики и получат ли потребители более дешевый товар. Чтобы не отвечать голословно, приведем расчет, составленный на основании данных вполне достоверных, полученных нами с двух ситцевых и одной суконной фабрик.

В 1878 г. на одной из этих фабрик выбелено миткалю 1 000 466 кусков, что составит около 60 млн. аршин. Материалу, кроме извести, на отбелку израсходовано на 51 тыс. руб. Ситцу набито и окрашено 277 000 кусков, т. е. 16 820 000 аршин; красок и химических материалов на это израсходовано на 335 тыс. руб. Другая фабрика, работающая ситец несколько более высшего достоинства, на отбелку

474 000 кусков миткалю израсходовала 22 тыс. руб. На окраску 460 000 кусков ситцу аршинного употреблено материалов на 326 тыс. руб. Отделка на обеих фабриках легла по 5 коп. на кусок, или по $^{1}/_{10}$ коп. на аршин. Расход материалов на окраску на первой фабрике приходится в 1 р. 21 к. на кусок, а на второй — 71 коп. На аршин в первом случае падает 2 коп., а во втором $1^{1}/_{10}$ коп. Предположим, что для покровительства внутреннего производства красильных и химических материалов они обложены такой пошлиной, что цена их увеличилась на 50%. Чтобы определить, как отразится это повышение на цене ситца, мы должны принять во внимание, что пошлина не будет повышена на некоторые продукты, которые ни при каких условиях не могут производиться в России, например индиго, кашу̀, сандальные деревья и т. п. Кроме того, следует исключить все те материалы, стоимость которых не зависит от повышения пошлины на заграничные продукты, например крахмал, картофельная мука, известь и т. п. Исключая стоимость всех этих материалов для первой фабрики на 95 тыс., мы получим цену окраски ситца, которая может колебаться от изменения цен в зависимости от пошлины, в 87 коп. на кусок, или около $1^{1}/_{2}$ коп. на аршин. При предполагаемом вздорожании материалов получим вздорожание ситца на $^{3}/_{4}$ коп. на аршин, что при средней стоимости 14 коп. составит 5,5%. На второй фабрике, работающей, очевидно, экономнее, израсходуется 47 коп. на кусок, или $^{4}/_{5}$ коп. на аршин. При вздорожании материалов на 50% цена аршина поднимется на $^{2}/_{5}$ коп., т. е. при цене в 16 коп. на 2,4%.

Суконная фабрика вырабатывает 12 795 половинок, или 435 000 аршин, и расходует материала на 51 тыс. руб., т. е. на половинку 4 руб., а на аршин около 12 коп. Делая исключение, подобное предыдущему, получим изменяющийся расход в 1 руб. 80 к., или на аршин в 6 коп. 50% повышения поднимет цену аршина на 3 коп., что при цене сукна 2 р. 30 к. составит 1,4%.

Заметим, что приведенные цифры нарочно взяты с фабрик, вырабатывающих только низшие и средние сорта ситцев, где, следовательно, расход на краску ложится тяжелее на цену товара; точно так же суконная фабрика работает исключительно низкие сукна—солдатские.

На высоких сортах ситцев, например в 25 коп. за аршин, вздорожание материалов отзовется гораздо слабее — на 1,6%, а на средние сорта сукон — около 1% на аршин. Чтобы показать ничтожность этого вздорожания, укажем на то, что на нижегородской ярмарке прошлого года все ивановские фабриканты, работающие исключительно дешевые ситцы, должны были понизить цену против ярмарки 1878 г. на $^1/_2$ коп. на аршин и все-таки остались вполне довольны ходом торговли.

Очень может быть, что экономисты по профессии найдут многое что возразить против выраженного мнения о способе поднятия химической промышленности. Укажут на невозможность сложения акциза, на невыгодность для потребителей поднятия таможенных пошлин, так как в стране расходятся десятки миллионов аршин ситцу и сукон и те полкопейки и копейки, которые мы только что высчитали, превратятся в миллионы рублей, которые будут взяты с народа в пользу химических заводчиков. Мы далеки от того, чтобы считать себя вполне компетентными в вопросах подобного рода, и вынуждены были коснуться их только с химико-культурной стороны. С этой точки зрения представляется более выгодным платить своим заводчикам, чем заставлять тех же потребителей ежегодно платить от 20 до 30 млн.⟨руб.⟩ заводчикам иностранным. Позволяем себе думать, что такой взгляд не противоречит и экономическим принципам. Существующие условия сдерживают химию в небольшом кружке занимающихся ею только с научной стороны, между тем как для экономического благоссстояния страны следует заботиться о более широком ее распространении, в особенности в среде промышленного сословия. Взгляд на Россию, как на страну, обреченную производить только продукты сельского хозяйства, в настоящее время находит мало защитников. Большинство понимает, что настоящий по преимуществу земледельческий характер нашей производительности есть только известная историческая стадия нашего экономического развития. Оказывать предпочтительное внимание земледелию или иной какой-либо отрасли промышленности, значит задерживать нормальное, равномерное развитие производительных сил страны и ставить их в неминуемую зависимость от

других государств. Полезно, конечно, затрачивать миллионы на облегчение сбыта наших сельскохозяйственных продуктов, но не следует упускать из виду, что в каждом фунте привозимого к нам искусственного ализарина заключается несравненно бо́льшая масса знания, чем в миллионе пудов ржи, отправленной нами за границу. Примеры прошлого, можно думать, обратят, наконец, внимание на ненормальность существующего порядка, и мы перестанем, наконец, каждое десятилетие платить по 200 000 000⟨руб.⟩ за химические продукты. Теперь, кажется, наиболее удобное время для перемены в этом отношении.

Кроме указанных причин, влияющих на развитие химических знаний, существует еще одна, которую нельзя пройти молчанием,— это система преподавания химии в высших профессиональных учебных заведениях и тот взгляд, который устанавливается в среде промышленного сословия на объем и форму научных сведений, наиболее полезных для практика. Всматриваясь в историю развития профессионально-хозяйственной системы образования и в ее настоящее положение у народов, значительно опередивших нас на пути промышленного прогресса, мы можем отметить два главных направления. Технические институты, академии и коллегии ставят себе задачей дать учащемуся только общие, главные основания науки, дальнейшее же усовершенствование предоставляется индивидуальным заботам каждого. По отношению к химическому образованию эта система имеет между прочим в виду, что лица, которые изучают химию с прикладною целью, в своей практической деятельности найдут хорошую школу для дальнейшего развития. Такая система, очевидно, может существовать только там, где политические и социальные условия таковы, что предоставляют не только полный простор для свободной деятельности каждого, но где самодеятельность, а не патент, получаемый из учебного заведения, составляет необходимое условие жизненного успеха. Практика с своей стороны может только тогда способствовать дальнейшему приобретению знаний, когда она сама идет вполне рациональным путем, постоянно справляясь с указаниями науки. Совокупность всех этих условий мы находим только в Англии, где указанная система и практикуется в самых широких размерах.

В значительной степени иной взгляд на задачи высшей школы лежит в основании устройства преподавания в Германии. Здесь научному элементу принадлежит преобладающее значение, и общие курсы преподавания гораздо обширнее тех, которые мы найдем в английских коллегиях; для желающих же нередко читаются еще более подробные специальные курсы. Но преподавание не может в этом случае ограничиваться лекциями и уроками. Тот не вправе считаться вполне сформировавшимся химиком, кто ограничился изучением хотя бы самых подробных учебников и литературы предмета; в химии нужно не только знать, но и уметь делать. Средства к последнему дают занятия в лаборатории. Здесь ход учения тоже двоякий: один отвечает общим курсам и в таком случае ограничивается изучением анализа; но как химик-ученый, так и химик-техник должен иметь в виду, что он очень часто будет поставлен в такое положение, когда, несмотря на его обширные литературные познания, он ничего не может сделать без основательного изучения вопроса, встретившегося в его практике: для этого необходимо уметь самостоятельно произвести исследование. Вот почему всюду, где преподавание не ограничивается поверхностным изучением, дальнейшее образование состоит в научных исследованиях, производимых в лабораториях под руководством профессора. На это обыкновенно посвящается год или два по окончании курса. Только прошедший такую продолжительную школу может считаться вполне готовым к самостоятельной деятельности. Мы уже упоминали, что лучшие и наиболее обширные лаборатории в Германии существуют почти исключительно при университетах. Теперь, когда мы видим, что там в изучении химии предпочитается чисто научное направление, безразлично как для тех, кто останется впоследствии на ученой карьере, так и для лиц, подготовляющихся к техническим занятиям,— теперь совершенно понятно, почему при затратах на устройство лабораторий отдается предпочтение университетам. Это направление, выразившееся вполне ясно в последние двадцать лет, сформировалось под влиянием мнения великого Либиха, перед именем которого благоговеет вся Германия. Он давно уже высказал мысль, которая принимается всеми за аксиому,

что необходимо быть прежде химиком, чтобы впоследствии сделаться техником. Химик-теоретик легко может сделаться практиком. Несмотря на многочисленные политехнические школы, германская промышленность берет для себя химиков преимущественно из университетов, школы же доставляют инженеров, механиков и вообще представителей тех специальных знаний, которые не входят в круг университетского преподавания. Как указание на то, что требует германская промышленность от техников и что ей предлагается, приведем следующие рекламы: «Одна старая фабрика анилиновых красок ищет в руководители производства химика. Не требуется подробных знаний этой фабрикации, *но полное теоретическое образование* и долголетняя практика в руководстве фабрикацией». Другая реклама: «Химик *с лучшими научными* рекомендациями, долгое время занимавший место аналитика, а потом занимавшийся химией крашения и *самостоятельными исследованиями*, ищет места в технике». Таких объявлений можно привести множество, и замечательно, что они помещаются на обертке журнала химического общества. Ясно, что журнал читается немецкими заводчиками и фабрикантами; и действительно, из 1900 членов этого общества по крайней мере четвертая часть падает на владельцев заводов и фабрик и их техников*.

Которая же из двух систем заслуживает предпочтения? Ответ на это находим в том факте, что немецкая промышленность не только не нуждается в иностранных химиках, напротив, Германия снабжает ими всю Европу и Америку. Во Франции, где система преподавания представляет нечто среднее между английской и германской, заметна в последнее время склонность к последней, а в Северо-Американских Штатах, державшихся системы своей бывшей метрополии, сделаны уже решительные шаги в том же направлении.

Ни в одном немецком университете не существует кафедр технологии или технической химии, учрежденных правительством. Предметы эти, если преподаются, то частным образом, кем-либо из приват-до-

* В нашем химическом обществе не только нет заводчиков, но даже большинство профессоров технологии и прикладной химии не состоят в числе его членов.

центов или профессоров химии и даже физики, и обыкновенно не привлекают значительного числа слушателей. По установившимся понятиям, учащиеся не отвлекаются прикладными вопросами прежде, чем будет основательно пройдена научная школа. Тем не менее химико-техническое образование Германии прямо или посредственно находится в руках университетов; прямо — через посредство выпускаемых ими в практику химиков, косвенно — через преподавателей технических школ. Между университетами и высшими профессиональными школами существует тесная научная солидарность. В Германии, как повсюду в Европе, господствует полная свобода профессий: при выборе лица на кафедру обращается внимание не на ученый диплом и не на факультет, на котором окончен курс, а на те труды, которыми кандидат зарекомендовал себя в науке: Гельмгольц был сначала военным врачом, а теперь он профессор физики. Несмотря на отсутствие мелких подразделений в ученых степенях, как это мы видим у нас, там, однако, немыслимое дело, чтобы преподаватель какого бы то ни было высшего учебного института не имел степени доктора, которая дается исключительно одними университетами. Совершенно то же видим и во Франции, где ученые степени даются факультетами. Очевидно, здесь руководящею идеей является сознание необходимости поддержать уровень преподавания постоянно на соответственной научной высоте. Такой порядок выбора преподавателей не позволяет преподаванию принизиться до преследования исключительно утилитарных целей. Предположение, что профессиональным школам полезнее создавать собственный контингент преподавателей, потому что они, в таком случае, лучше понимали бы требования школы, было бы весьма пагубно, если бы оно систематично приводилось в исполнение. Если оставить в стороне личности с выдающимся талантом и взять только средние способности, то нет никакого сомнения, что последствием постоянного преследования утилитаризма будет постепенное измельчание и, так сказать, вымирание типа истинного преподавателя, и каждый высший профессиональный институт, который вздумал бы держаться такого взгляда, незаметно из поколения к поколению стремился бы к собственной деградации и, наконец, спустился бы до шко-

лы низшего разряда. Вот почему повсюду на материке Европы в промышленно-хозяйственных учебных заведениях установился обычай, превратившийся в ненарушимый закон, обновлять свою коллегию преподавателей не иначе, как лицами, зарекомендовавшими себя в сфере научно-учебной деятельности университетов. Там, где существует институт приват-доцентов и экстраординарных профессоров, он дает возможность широкого выбора лиц.

Уставы большинства наших высших профессиональных школ преследуют ту же цель, но в то же время дается значительная доля свободы. В России более, чем где-либо, требуется держать высоко, всем напоказ, знамя науки, и наши школы будут, конечно, следовать примеру своих старейших западных образцов. Они знают, что университеты будут служить для них источниками живой воды. Но для этого необходимо, чтобы сами университеты имели средства и возможность стоять на той научной высоте, которая присуща понятию об университете, чтобы они не уклонялись от традиционного пути, намеченного историей прогрессивного развития человечества. И они несомненно сохранят это положение, несмотря на какие бы то ни было неблагоприятные обстоятельства. История указывает нам примеры, когда искусственными и насильственными мерами их заставляли преследовать несвойственные им цели. Но университет всегда выходил из этой борьбы победителем, точно так же, как всегда оставалась победительницей наука, которой он служит истинным представителем.



ДВАДЦАТИПЯТИЛЕТИЕ РУССКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА [1]

Журнал Русского физико-химического общества,
1894, *26*, приложение, 56—62

Мм. гг.!

Я прошу у вас позволения, хотя бы для разнообразия, несколько уклониться от характера речей моих многоуважаемых предшественников, но, не выходя из сферы деятельности химического отделения, в то же время я желал бы остаться химиком, исследующим «действ и вещей причины», по выражению, если не ошибаюсь, первого русского химика Ломоносова.

Я бы желал попытаться произвести перед вами не столько качественный и количественный анализ деятельности Химического общества, сколько исследовать те силы, которые действовали как при сформировании, так и при разнообразных жизненных отправлениях его организма.

Вы слышали здесь о многочисленных приветствиях, присланных едва ли не всеми химиками, со всех концов России. Это достаточно ясно показывает, что Химическое общество имеет не местное значение, что всем русским химикам одинаково дорого его существование и что мы все одинаково гордимся его успехами. Да, оно принадлежит не одному Петербургскому университету, не одним только петербургским химикам: оно есть создание и достояние всех русских химиков. При таких условиях очевидно, что Русское химическое общество должно представлять собою отражение того положения, которое занимает химия в России.

Изобразить по этому поводу перед вами картину современного состояния у нас химии было бы, может быть, уместно, но такая задача не входит в мои намерения, во-первых, потому, что она слишком широка, а также и потому, что пятнадцать лет тому назад я уже писал и говорил об этом в другом месте и при других обстоятельствах[2]. С тех пор положение пока еще почти не изменилось. Поэтому я ограничусь только одной стороной вопроса.

Каждое явление, как в мире вещественном, так и в мире интеллектуальном, совершается при известных, определенных условиях. Химик, желая вызвать известное химическое явление, заставляет действовать свои вещества друг на друга при известной температуре, при обыкновенном состоянии барометра или под усиленным давлением; он часто их перемешивает или оставляет реагировать в совершенном покое и т. п. Он знает, что изменение условий очень часто ведет к тому, что явление принимает иное направление, нередко совершенно обратное тому, которое требуется. Вместо желаемого соединения двух тел может произойти, наоборот, разложение их самих на их составные части. Изучение химических явлений немыслимо без одновременного точного изучения условий, при которых они происходят. Бесчисленные опыты учат нас, что чем точнее мы будем соблюдать условия, наблюдавшиеся другими экспериментаторами, тем с большею уверенностью в успех мы можем производить наш опыт. Правда, изменяя условия, мы иногда получаем еще лучшие результаты, но чем больше мы уклоняемся при этом от прежних условий, тем более вероятия, что результат будет отрицательный.

Не то ли же самое мы видим в мире явлений социальных? — Разве те или другие проявления жизни человеческих обществ и даже целых государств совершаются вне сферы влияния социальных условий? И здесь история, передающая результаты опытов предшествующих поколений, учит, что одни условия действуют благоприятно, а другие, напротив, убивают в зародыше многие благие начинания. И здесь, как и в мире физическом, должно с большею осторожностью относиться к изменению условий, выработан-

ных опытами других обществ и государств, и так как вред от неудачных результатов в этом случае может отражаться на жизни сотен, тысяч и даже миллионов людей, то и осмотрительность при изменении условий деятельности общественного организма требуется еще бо́льшая. Для правильного понимания проявлений этой деятельности еще более необходимо изучение соответствующих социальных условий. Вот с этой-то точки зрения мне бы и хотелось рассмотреть положение Химического общества.

Может быть, мне заметят, что я слишком расширяю рамки, слишком много придаю значения нашему Обществу? Полагаю, что те, кому дороги судьбы химии в нашем отечестве, не сделают такого упрека. И они будут правы, как я докажу сейчас примером.

В первой половине настоящего столетия французская химия занимала выдающееся положение. Пользуясь наследием, оставленным им предшествующими поколениями, французские химики основали в пятидесятых годах Парижское химическое общество, которое очень скоро получило такое значение, что химики других стран считали за честь стать в ряды его членов. Но режим второй империи, приведший Францию к Седанской катастрофе, столь же мало был благоприятен для научного развития страны, как и для ее развития политического. Французская наука постепенно утратила свое прежнее высокое положение, а вместе с тем потеряло свое значение и Парижское химическое общество, и только теперь, после двадцатилетних усилий, начинает восстановляться.

Возникновение Русского химического общества отвечает тому времени нравственного и умственного пробуждения русского общественного организма, которое навсегда оставит заметный след в истории его развития. Характерной чертой этого времени, между прочим, было стремление к точным и опытным знаниям. Предшествующая эпоха не представляла к тому благоприятных условий, и люди, интересовавшиеся наукой, углублялись тогда или в область отдаленных времен или отвлеченных мышлений. Представителем такого направления является так называемое время сороковых

годов, время увлечения философией Гегеля. Но, как известно, и кафедры философии были потом закрыты, а число студентов в провинциальных университетах было ограничено тремя стами.

Какой был этого результат — всем известно. Известно, в каком положении умственного застоя оказалась Россия, когда в эпоху Крымской войны ей пришлось вступить в борьбу с Европой, разъеденной язвами социальных и научных контроверзов, как думали тогда многие в России. Однако знание и мышление взяли верх, и Севастополь пал, несмотря на геройское самопожертвование его защитников, а с ним пала и система, породившая катастрофу. Урок был слишком поучителен, чтобы им не воспользоваться, и правительство стало во главе прогрессивного движения, открыв настежь двери для науки и знания [3].

Я позволил себе эту небольшую экскурсию в область недавнего прошлого, чтобы охарактеризовать то время, когда сформировалось наше Химическое общество. Возникали у нас и прежде по примеру Западной Европы различные ученые общества, но, при отсутствии необходимых для их существования и процветания социальных условий, они или оставались без всякого влияния на культурное развитие страны, или быстро прекращали свое эфемерное существование, как преждевременно рожденное дитя.

Откуда же могли явиться при таких условиях силы, необходимые для создания Химического общества? Если французские химики, как сказал я выше, имели наследство, то у нас его не было. Но к этому времени, мм. гг., уже минуло более десяти лет с тех пор, как на науку перестали смотреть как на какое-то опасное растение, необходимое лишь для полноты коллекции, но которое необходимо поставить в особую загородку, чтобы предохранить неопытных от неосторожного к нему прикосновения. В эти десять лет все, кто только имел к тому возможность, бросились учиться. Со всех сторон слышались голоса: мы отстали, мы слишком отстали! И все стремилось как можно скорее наверстать потерянное время. Это было какое-то упоение наукой и учением. Недавно мне случилось прочесть следующую характеристику этого времени: «Странной ка-

жется теперь эта эпоха возрождения общественной жизни, стремления к истине, к борьбе за право и счастие меньшего брата; эпоха соединения страстной, энергичной деятельности с мечтательностью, сентиментализмом и той широкой, юношеской непрактичностью, которая была так свойственна тогдашней молодежи. Все оживало. Волны света лились и врывались в самые отдаленные, глухие уголки общественных сфер».

Да, все оживало и ожило, скажу и я как современник этой эпохи. Но юношеская непрактичность не составляла принадлежности одной тогдашней молодежи, а всего общества, которое до того времени держали в пеленках. Естественно, что на первых шагах оно спотыкалось. Точно так же и стремление к истине не было исключительным уделом молодежи, а всего общества.

В этом-то и выразился высокий идеализм той эпохи и затем трагизм при наступившем разочаровании. Что касается науки, то учиться стремилась тоже не только молодежь, но часто люди, успевшие уже приобрести определенное положение в жизни, бросали свои занятия, чтобы снова сесть на учебную университетскую скамью. Необходимо следует заметить, что тот сделает большую ошибку, кто подумает, что большинство руководилось при этом какими-нибудь эгоистическими или материальными расчетами. Нет, учились потому, что в обществе разлилось широкой и глубокой струей сознание необходимости образования.

Но дома, в России, слишком мало было подготовлено средств для удовлетворения этого стремления. Недостаток народных школ можно было хотя отчасти пополнить открывавшимися во всех губернских городах воскресными школами; образованное общество до некоторой степени удовлетворялось публичными лекциями и чтением. Но для лиц, желавших основательного изучения науки, наши университеты и высшие специальные заведения, за немногими исключениями, не давали необходимого. Правительство сознавало это, и в начале шестидесятых годов за границей не было ни одного университета, владевшего выдающимся научным именем, где бы не встречались русские, командированные различными нашими мини-

стерствами. К ним присоединилась и масса добровольцев. Естественно, что при таких условиях командированным лучшим кандидатам университетов за границей приходилось опять начинать свои занятия сначала. Нередко, например, можно было встретить, что в химических лабораториях начинали свои занятия с качественного анализа, т. е. с того, чему теперь у нас учатся студенты второго курса.

Замечательно, что преимущественно привлекало к себе естествознание и в особенности химия. В этом многие видели потом просто результат увлечения новыми веяниями, модное направление; нам же кажется, что здесь выразился склад русского ума, предпочитающего реальное отвлеченному. Химии, как мы сказали, особенно посчастливилось, и вскоре из лабораторий Гейдельберга, Марбурга, Лейпцига и Парижа начали появляться ученые работы, подписанные русскими именами. Для характеристики того времени следует прибавить, что и прежде правительство посылало иногда в Германию и в Дерпт для усовершенствования в науках. Возвратившись домой, молодые ученые занимали кафедры, но условия общественной среды были таковы, что большинство из них пропадало для науки без следа. Мне невольно напрашивается при этом на память слышанное мною от покойного А. М. Бутлерова мнение знаменитого Либиха. В разговоре с Бутлеровым Либих сказал, между прочим, следующее: «Мне не раз приходилось встречать молодых русских химиков, делавших в наших лабораториях весьма интересные исследования и подававших надежды сделаться талантливыми учеными, но по возвращении в Россию они обыкновенно переставали работать. Какая тому причина?»

Теперь русские химики, возвратившись домой, встречали поддержку и нравственную и материальную на научном поприще, которому они себя посвятили. Их встретили обновленные русские университеты, получившие широкую возможность для развития своей научной деятельности. Средства химических лабораторий были увеличены в шесть раз против прежнего.

Ко всему этому для русской химии присоединилось еще одно

благоприятное обстоятельство: явилось два русских химических центра, заявлявших себя своею деятельностью.

В конце пятидесятых годов в Петербурге открывается частная химическая лаборатория Соколова и Энгельгардта. Имя Соколова уже было известно в науке, в России же знали, сверх того, его две блестящие диссертации, преимущественно критического направления. Около него сгруппировалась в Петербурге небольшая кучка молодых химиков, главным образом артиллеристов, между которыми, кроме Энгельгардта, назовем еще Н. И. Лаврова. Появился даже русский химический журнал, издававшийся теми же лицами. В то же время в самом отдаленном из русских университетов, в Казанском, появляется на химическом горизонте имя Бутлерова, вскоре занявшего выдающееся положение в науке, Бутлерова, которому, сверх того как учителю, так много обязана русская химия. В это время ряд теоретических статей его, подкрепленных чрезвычайно интересными исследованиями в области изомерии, тогда еще мало разработанной, обратил на себя внимание всех химиков. А в 1864 г. уже вышел в свет его капитальный труд: «Введение к полному изучению органической химии». Эта книга составила тогда эпоху в развитии теоретических представлений, положенных в основу современной химии, и открывала обширный горизонт для совершенно новых исследований.

Не могу удержаться, мм. гг., чтобы не обратить ваше внимание по поводу сказанного на одно обстоятельство, поучительное, мне кажется, для занимающего нас вопроса о влиянии условий. Тот факт, что маленькая Казанская лаборатория, с ничтожными материальными средствами, вдали от европейских научных центров, так что зимой приходилось по полугоду ожидать выписанный для работы материал, что эта лаборатория, тем не менее, занимает в шестидесятых годах первенствующее положение между всеми русскими лабораториями; этот факт доказывает, какое громадное значение для прогресса науки имеют традиции. В Казани и раньше того появлялись химические исследования, получившие значение классических. Припомним работы Клауса с платиновыми металлами и

открытие им рутения; припомним сделавшее эпоху открытие Зининым способа получения анилина из нитробензола. После таких прецедентов почва в Казани была несомненно уже в известной мере подготовлена для химии. Традиции связывают между собою явления и лица часто там, где с виду такой связи как бы не замечается, тут же она наглядна: Бутлеров был учеником сначала Клауса, а потом Зинина. Около Бутлерова в начале шестидесятых годов группировались его ученики, разрабатывавшие органическую химию в новом, иногда совершенно оригинальном направлении, на основах созданной им теории химического строения. В то время теория эта еще только начинала усваиваться химиками Германии и Франции. Между таковыми можно назвать лишь весьма немногих: Купера[4], Эрленмейера, Вислиценуса, Байера, Гейнца и лишь отчасти Вюрца. Кекуле, положивший для этой теории основание четырехатомностью углерода, сначала, как известно, выступил против нее. Кольбе же, раньше Бутлерова указавший ее принципы[5], в дальнейшем развитии вопросов, сюда относящихся, часто приходил к ошибочным выводам, потому что упорно держался старых атомных весов. Таким образом, Казанская лаборатория с Бутлеровым во главе, в числе немногих германских лабораторий, стояла тогда впереди всех остальных. Мы можем утверждать это с полным сознанием истины, так как поездка за границу в 1865—1867 гг.[6] дала нам возможность ознакомиться личными сношениями со взглядами большинства выдающихся химиков[7].

Вот, мм. гг., при каких условиях, в начале 1868 г. на первом съезде русских естествоиспытателей в Петербурге, в химической секции был поднят вопрос об открытии Русского химического общества. Секция не отличалась многочисленностью представителей. На сохранившейся у меня фотографической группе я нахожу только 19 человек, но они [....] были твердо убеждены в успехе предпринимаемого ими дела и смело глядели вперед. Для всех было ясно, что неудача первой попытки Соколова и Энгельгардта в издании журнала зависела не от недостатка химических сил, а от разрозненности их. Все верили, сверх того, что силы будут быстро возра-

стать. Съезд способствовал взаимному ознакомлению почти всех тогдашних русских химиков, а Общество должно было объединить их в одном общем стремлении.

Как характерную особенность этого Общества следует отметить то, что с самого начала было постановлено, чтобы оно существовало на свои собственные средства, не испрашивая никаких субсидий. Эта самоуверенность не обманула. В течение 25 лет Химическое общество содержится почти исключительно взносами своих членов и небольшой выручкой за частную продажу Журнала. Иногда Петербургский университет, при котором оно состоит, приходил к нему на помощь денежной поддержкой, за что русские химики обязаны ему глубокой признательностью. Но без сомнения эти временные нужды были бы удовлетворены самими членами, если б к ним обратились, как это было сделано два года тому назад, когда вследствие увеличившихся расходов по изданию Журнала решено было увеличить членский взнос. Сохранение Общества было всем дорого.

Общество открыто при Петербургском университете на том основании, что Петербург как столица всегда будет обладать большим числом научных сил. А Петербургский университет владел тогда двумя главными химическими силами: Бутлеровым и Менделеевым[8]. Основывая свое Общество, русские химики имели в виду не удовлетворение только своей личной потребности. Общество должно было служить в то же время орудием пропаганды химии в России. С этой целью, между прочим, подписная цена на Журнал, который Общество начало издавать с первого же года своего существования, оставалась долгое время ниже членского взноса. Сверх того, Общество удовлетворяло и продолжает удовлетворять многочисленные просьбы о высылке даром его издания студенческим и некоторым общественным читальням. В первый год число членов было 48, и первым председателем был единодушно избран патриарх русских химиков всеми одинаково уважаемый Н. Н. Зинин. Учредителями Общества считались все члены химической секции съезда, сделавшие постановление об учреждении Общества, и в 1869 г., когда Общество окончательно сформировалось, оно считало в своей среде 60 членов.

Следует заметить, что список членов, приложенный к 1-му выпуску Журнала Общества, не дает верного понятия об истинном положении его в момент основания. Это не список учредителей, которых было гораздо меньше, а между тем в нем не значатся имена некоторых учредителей, принимавших деятельное участие в Обществе с самого начала его возникновения. Это также и не список членов, вступивших в первый год его существования. По отчету за первый год членов было 60, а в списке значится только 48. Для будущей истории Общества весьма желательно иметь по этому вопросу вполне точные данные, которые восстановить пока еще не представляет никаких затруднений, так как бо́льшая часть учредителей и организаторов этого дела налицо.

В нашу программу не входит следить шаг за шагом за постепенным ростом Общества, а потому мы ограничимся лишь цифрами за крупные периоды. Их достаточно для нашей цели. За десять лет существования Общества (к 1879 г.) число членов увеличилось вдвое (119). В следующее десятилетие эта цифра опять удваивается (к 1889 г.—237) и, наконец, к 1893 г. членов состояло 245. Таким образом, мы видим, что за первые десять лет своего существования Общество увеличивалось в каждый год в среднем на 6 членов, во второе десятилетие на 11, а в последние четыре года на 2 члена. Познакомившись с этими цифрами из отчетов Общества, я был крайне удивлен. Они явились для меня совершенно неожиданными. Делать из них какие-либо окончательные выводы — преждевременно, но во всяком случае явление это заслуживает внимания интересующихся будущими судьбами химии в нашем отечестве. Объяснить это случайной убылью членов, к сожалению, нельзя, потому что, хотя в 1892 г. исключены из списков 17 членов, но в 1882 г. их исключено еще больше — 24. В то же время в 1882 г. вступило новых членов 34, а в 1892 г. только 21. Несомненно, что общий прирост сокращается. Как на одну из причин этого можно указать на сокращение преподавания химии в средних учебных заведениях. Известно, что во всех реальных училищах преподавание химии найдено излишним и прекращено, а лаборатории закрыты. Но проекти-

рованные взамен того профессиональные школы с химическими отделениями еще не открыты.

Но если рост Химического общества должен рассчитывать только на официальных представителей химии в лице различных преподавателей, то очевидно, что он принужден будет остановиться в тот момент, когда большинство преподавателей войдет в состав членов. С этого времени могут быть только незначительные колебания в сторону прироста или убыли. Но было бы весьма печально, если б химией занимались только, так сказать, ex officio. Мало можно рассчитывать на быстрый прогресс какой-нибудь отрасли знаний, когда она будет интересовать только людей, занимающихся, как говорится, наукой для науки. Теперь не средние века, когда ученые в одиночку углублялись в отыскивание знаний и делились найденным только со своими немногочисленными учениками. Теперь наука и жизнь с каждым днем объединяются все теснее и теснее и, взаимно пополняя и исправляя друг друга, стремятся к тому, чтобы идти вперед рука в руку. Химия, как известно, по практическому значению занимает в этом отношении едва ли не самое первое место. Настоящий прочный успех, с залогом на будущее развитие, Химическое общество может иметь лишь в том случае, когда деятельностью его будут заинтересованы не одни лишь профессиональные химики, но и те, которые пользуются научным материалом химии для различных отраслей химической промышленности.

Едва ли нужно доказывать, что наука тогда только исполняет свое высшее назначение, когда человечество пользуется ее результатами, и чем шире будет это пользованис, тем она становится популярнее и тем более является лиц, посвящающих свои силы на ее дальнейшую разработку.

Посмотрим же, каковы эти условия для Химического общества, в которых для ближайшего будущего кроется отчасти залог его дальнейшего роста и развития.

Выводы наши, конечно, не могут претендовать на математическую точность, но значительная доля вероятности их обусловливает-

ся той несомненной истиной, что те или другие отношения, в которых стоит русская химическая промышленность к химии, не могут измениться в короткий промежуток времени. Необходимым материалом для наших соображений будут отчеты Химического общества.

Просматривая список членов Общества и распределяя их по специальностям, легко убедиться, что огромное большинство их составляют химики преподаватели, от профессоров до преподавателей средних учебных заведений, а также лица, состоящие при лабораториях. Число членов из лиц свободных химических профессий, применяющих свои химические познания на заводах и фабриках, сравнительно весьма невелико; оно составляет только 16,4% в последний отчетный год, а десять лет тому назад, в 1882 г., составляло 15%, хотя за это десятилетие общее число членов возросло на 76%. Принимая во внимание, что ныне все профессиональные химики уже стоят в числе членов, то вновь вступающие из них будут пополнять лишь убыль из той же категории, и значительного увеличения здесь ожидать уже невозможно; прибыль же лиц прикладных химических профессий возрастает, как видим, чрезвычайно медленно. Не в этом ли кроется причина задержки в увеличении числа членов, которая, как мы видели, замечается в последние годы?

Что число техников, вступающих в Химическое общество, столь незначительно — это явление не представит ничего удивительного и нового для тех, кто знаком с положением русской химической промышленности. Известно, что она до сих пор находится еще в зачаточной стадии своего развития, и на многих заводах производство ведется простыми, едва грамотными мастерами или же иностранцами. Возлагаются надежды на новый таможенный тариф, долженствующий поднять у нас химическое дело. Но, допуская даже, что тариф во всех своих частях, касающихся химических производств, разработан и установлен совершенно правильно, нельзя ожидать, чтобы полезное влияние его отразилось в короткий период. Для этого нужны люди, которые сумели бы ориентироваться при новых условиях и выбрать подходящее дело; для этого нужны люди, которые могли бы это дело исполнить. А предшествовавший

длинный период застоя, конечно, не мог способствовать подготовке такого персонала.

Здесь не место говорить о том, какое громадное влияние на развитие химических знаний имеет то или другое состояние химической промышленности. Каждому химику хорошо известно, что высокий уровень развития ее привлекает к химии множество новых сил, вызывает многочисленные и разнообразные исследования и приводит к новым открытиям, имеющим чрезвычайно важный, не только практический, но и чисто научный интерес. Это — закон, безусловную справедливость которого можно доказать многочисленными фактами из истории развития химии, в особенности в Германии, за последние сорок лет.

Этот краткий обзор деятельности Химического общества наглядно показывает нам, что первоначальная мысль и надежды, руководившие его основателей, оказались верными. В первые же годы его существования к Обществу примкнули все наличные русские химические силы, и оно продолжает успешно выполнять свою задачу — объединять всех интересующихся в России химией. Химический журнал в то же время служит центральным органом, куда постоянно стекаются работы всех русских химиков. Это последнее обстоятельство имеет весьма серьезное значение. Говоря вообще, у нас еще слишком мало научных сил, чтобы они могли успешно действовать, разделившись на несколько самостоятельных центров, и русские химики избрали совершенно правильный путь, создав себе один центральный орган. Неудачные попытки отдельных изданий доказывают это вполне наглядно. Такие издания остаются в неизвестности, и ими питаются только местные самолюбия. Напротив, при дружной, общей работе, Химическое общество достигло в короткий срок того, что вскоре после его открытия оно заняло почетное место среди подобных ему обществ других европейских государств. Интерес к работам русских химиков настолько усилился, что немецкое общество в Берлине и французское в Париже имели в Петербурге своих корреспондентов, доставлявших им отчеты о работах, доложенных в нашем Обществе.

Возможность печатать на своем отечественном языке дала без сомнения случай получить общую известность многим научным трудам, которые или совсем бы не появились в свет или оставались бы в изданиях местных ученых обществ, которые в руки химиков совсем не попадают. До появления Химического общества русские химики публиковали свои работы в иностранных журналах. Но такое положение не могло продолжаться как совершенно неправильное. В самом деле, естественны ли такие условия для страны, когда ее ученые принуждены пользоваться исключительно иностранной литературой. И если это до некоторой степени возможно для профессиональных ученых, то для большинства образованной публики уже совершенно немыслимо. Разве можно, например, требовать от учащихся в университетах и в высших профессиональных заведениях такого знания языков, чтобы они могли пользоваться научной литературой на чужих языках? А между тем знакомиться с этой литературой для них необходимо для того, чтобы не ограничиваться знаниями, почерпаемыми только из учебников, которые могут дать лишь общие окончательные выводы. Для тех, кто пожелает знать, каким образом получаются эти выводы, необходимо проникнуть во внутренность той лаборатории, где они вырабатываются, т. е. ознакомиться с самими исследованиями, из которых делаются выводы. Чтобы удовлетворить такой потребности, Журнал Русского химического общества, кроме оригинальных работ русских ученых, дает также довольно подробный обзор химических исследований, публикуемых во всех иностранных журналах. Сколько нам известно, по другим естественным наукам, за исключением некоторых прикладных отраслей, таких изданий не существует. Химическое отделение, состоящее при самостоятельном Обществе любителей естествознания, антропологии и этнографии, тотчас по своем возникновении нашло полезным войти в тесную связь с Химическим обществом. Не только все работы, сообщаемые в отделении, печатаются в Журнале Химического общества, но там же печатаются и протоколы его заседаний. Химическая лаборатория Московского университета, со своей стороны,

с 1874 г. стала принимать деятельное, с каждым годом возраставшее участие в ученых трудах Общества. В течение 20 лет она напечатала в его журнале 98 исследований и научных сообщений.

Мы проследили в беглом очерке возникновение и развитие нашего Общества. Мы видели, при каких условиях оно нарождалось и действовало. Условия эти были самые благоприятные. Они и отразились на Обществе в высшей степени благоприятно. Но, довольные прошедшим, мы не можем не интересоваться и будущим. Для ответа на вопрос: какова ожидающая Общество судьба, еще более необходимо внимательно всмотреться в условия. Мы уже видели, что рост Общества в последние годы испытывает некоторую задержку, и пытались объяснить это явление. Причины здесь таковы, что есть полное основание рассчитывать на их постепенное устранение: можно быть вполне уверенным, что с какой бы медленностью ни совершалось развитие нашей химической промышленности, оно все-таки пойдет вперед, а не назад, а следовательно, и развитие химических знаний в России с этой стороны может рассчитывать на прогресс. Гораздо, однако, важнее этих экономических условий — условия нравственные и социальные, при которых должна существовать вообще наука, это нежное растение, подобно мимозе опускающее свои листики при всяком грубом к ней прикосновении и снова раскрывающее их навстречу благотворным солнечным лучам. Что требуется здесь для установки благоприятных условий, указывают вполне определенно исторические опыты других народов. Прибавлю только, что делать в этом направлении какие-либо опыты, а не следовать примерам других культурных обществ, теперь для нас в высшей степени опасно. Нам несомненно предстоит новая борьба и борьба более страшная и беспощадная, чем в пятидесятых годах, с тем же Западом, который двинет против нас не только весь арсенал своих усовершенствованных вооружений, но и весь запас своих знаний и результатов культуры. Против этой интеллектуальной силы нельзя выступать с силой физической и возлагать на нее главным образом все надежды. При современных условиях нам еще более необходимы теперь наука и знание.

Позвольте, мм. гг., на этом кончить, высказав пожелание, к которому, уверен, вы все присоединитесь. Пожелаем, чтобы солнце, согревавшее Химическое общество в первую четверть века его существования, грело еще теплее; чтобы условия для свободного развития у нас науки были еще более благоприятны.



ПОЛУТОРАСТОЛЕТИЕ РУССКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Ломоносовский сборник, Москва, 1901

I

РЕЧЬ, ПРОИЗНЕСЕННАЯ В ГОДИЧНОМ СОБРАНИИ ОБЩЕСТВА ЛЮБИТЕЛЕЙ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ, АНТРОПОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ 15 ОКТЯБРЯ 1898 г.

Мм. Гг! Сегодняшний день почти совпадает с событием в высшей степени знаменательным в истории русской науки — с открытием первой химической лаборатории в России, основанной по мысли и трудами того великого русского ученого, именем которого Россия будет гордиться, пока она будет существовать: 15 октября 1748 г. Академии Наук профессор Михайло Ломоносов представил в канцелярию академии следующее доношение:

«Понеже в академической лаборатории содержаться имеют разные вещи, а двор, на котором она построена, стоит всегда полый, затем что ворота от ветхости давно уже испортились, итак должно для безопасности лаборатории, так же и жителей того дому, оные ворота починить. В лаборатории потребно два стола с ящиками длиною по десяти, а шириною по пяти четвертей, три скамьи длиною по три аршина, да ящик для уголья без крышки, длиною в три аршина, а вышиною и шириною в пять четвертей, все из соснового дерева»[1].

Когда, собственно говоря, была открыта академическая лаборатория, — на это нет указаний. Полтораста лет тому назад у наших

предков не было, очевидно, в обычае при открытии какого-либо учреждения начинать дело непременно с торжественного обеда с многочисленными тостами и речами, а потому в архивах Академии не находится никаких указаний на торжество открытия лаборатории. Хотя в репорте от 12 октября Ломоносов доносил, что «лаборатория... приведена со всем внешним и внутренним строением к окончанию»[2], но мы видели, что лаборатория не имела еще к этому времени столов и скамей, а также и существенно необходимого по состоянию тогдашней опытной химии материала для нагреваний — углей, заменявших в то время газ. Недоставало, как видно из последующих донесений и ходатайств Ломоносова, еще и много другого, несмотря на простоту и несложность обстановки тогдашней лаборатории. Едва ли, однако, можно сомневаться, что Ломоносов, потративший так много хлопот для достижения своей цели и с таким нетерпением ожидавший устройства лаборатории, не поспешил приняться за свои химические опыты, как только представилась к тому возможность.

Как бы то ни было, конец 1748 г. составляет знаменательную эпоху для России по насаждению и развитию в ней точных наук. Вследствие личного ходатайства Ломоносова, по именному указу императрицы Елизаветы Петровны на постройку лаборатории было отпущено из кабинета ее величества 1344 руб.,— сумма эта по теперешним понятиям ничтожная, но не следует забывать, что хотя при Академии и состоял тогда университет и были, следовательно, студенты, но в те времена практических занятий учащихся не существовало в том смысле, как это понимается теперь. Работал только один профессор, да помогал ему лаборант[3], и все устройство составляли несколько печей, горнов и столов. Если принять еще во внимание, что деньги эти по их стоимости равнялись нынешним почти 10 000 руб., то станет понятным, почему Ломоносов не хлопотал и впоследствии о расширении своей лаборатории. При всей ее скромности она, однако, без сомнения, служила первообразом для других основанных вслед за нею лабораторий и в особенности университетской лаборатории в Москве, которая, вероятно, была устрое-

на раньше других вслед за открытием первого университета в России.

Сознавая то несомненно важное, хотя исторически еще недостаточно осязуемое, значение, которое имело устройство первой русской лаборатории, Химическое отделение Общества любителей естествознания с особенным вниманием встретило мысль ознаменовать память этого события каким-либо торжеством и ходатайствовало об этом перед советом Общества. Совет, с своей стороны, выразил полное сочувствие предложению Химического отделения.

Ломоносов был всецело ученик германской школы ученых. Но, набравшись от своих учителей всей их премудрости и знаний, он в то же время целиком остался русским человеком, не отличающимся особенною наклонностью к отвлеченным сферам мышления, но предпочитающим оставаться в области реального. Ознакомившись с тогдашнею метафизикой, Ломоносов вполне отдается изучению математики, физики, химии и минералогии. Занимая в Академии место профессора химии и увлекаясь приложениями ее к русской промышленности, он был в то же время первым русским геологом и металлургом. Такая широкая область, достаточная, казалось бы, чтобы наполнить деятельность самого талантливого ученого, не помешала, однако, ему сделаться создателем русского литературного языка и первым творцом русской грамматики. Знакомясь с деятельностью Ломоносова, положительно поражаешься ее необычайною разнообразностью. Рядом с опытами для решения научных вопросов физики идут работы по приложению химии к требованиям промышленности. Писание на торжественные случаи од, из которых некоторые отличаются возвышенным поэтическим вдохновением, у него идет одновременно с составлением проектов иллюминаций столицы. Ломоносов пишет грамматику русского языка и в то же время сочиняет руководство к металлургии и пишет ученый трактат о происхождении металлов. Вместе с тем в лаборатории под его руководством обучаются мастера с императорского завода искусству составлять по разным рецептам стекла.

Характер деятельности Ломоносова намечает и подсказывает нам тот характер, который желательно было бы придать научному торжеству, связанному с великим именем русского ученого. Желательно, чтобы этот праздник не ограничивался восстановлением в нашей памяти картины плодотворной деятельности нашего гениального соотечественника, но имел бы в то же время практическое значение как для настоящего, так и для будущего той науки, которой Ломоносов явился у нас первым представителем слишком полтора столетия тому назад. Чем можем мы наилучшим образом почтить память ревностного поборника самобытной русской науки, как не новым посильным вкладом в историю русской культуры? Химическое отделение предполагает поэтому пригласить к участию в праздновании всех русских химиков и в публичных заседаниях представить не только то, что́ сделано Ломоносовым, но, в форме исторических очерков русских химических лабораторий и их научной и практической деятельности, дать в то же время общую картину развития химических знаний в России. Весь собранный по этому случаю материал предполагается издать в виде особого сборника, как вклад в общую историю культурного развития России. В какой мере нам удастся осуществить наши желания,— это всецело будет зависеть от сочувствия и содействия русских химиков и всего образованного русского общества. Химическое отделение не имело еще возможности войти в сношение с иногородними химиками, но мы с особенным удовольствием можем сообщить, что при обмене мыслей с некоторыми из них мы встретили полное сочувствие. Нам обещали свое содействие все казанские химики с почтенным проф. А. М. Зайцевым во главе, проф. Петербургского университета Д. П. Коновалов и проф. Киевского университета С. Н. Реформатский.

Химия, по общему признанию, принадлежит к числу тех наук, которым у нас особенно посчастливилось. Мы с гордостью можем поместить в числе первоклассных ученых и русские имена. Западная наука, при всем пренебрежении, с которым ее представители привыкли относиться к русской науке, вынуждена, однако, счи-

таться с русской химией. Можно даже сказать, что на Западе она пользуется бо́льшим почетом, чем у нас дома, благодаря унаследованной от предков нашей привычке преклоняться исключительно перед иностранными именами. Однако, несмотря на этот видимый успех, химия не занимает еще того положения в России, которое ей должно принадлежать в государстве с населением более ста миллионов и с природными богатствами, ожидающими только применения к ним химических знаний, чтобы сделаться источником народного обогащения. Мы многому учились и научились у немцев, но почему-то упорно закрываем глаза на причины быстрого экономического развития наших непосредственных соседей. Между тем эти причины ясно сознаются всеми образованными нациями. Более двадцати лет тому назад мы указывали[4] и постоянно при случае повторяли, что грандиозные успехи химической промышленности, развивающейся преимущественно в Германии, обусловливаются главным образом существующей там солидарностью между научной химией и химической промышленностью,— той солидарностью, о которой мечтал для химии в России еще Ломоносов. Англия и Франция с завистью смотрят на неразрывные отношения, которые установились в Германии между химической лабораторией университета и химической фабрикой, на то уважение и доверие, с которыми немецкая химическая промышленность относится к научным знаниям и новым научным открытиям. Мы же все еще как будто умышленно не хотим понять, в чем лежит главная причина жалкого состояния нашей химической промышленности, и возлагаем все надежды исключительно на закрытие нашей границы для ввоза иностранных продуктов, хотя многолетний опыт очень ясно доказал, что, несмотря на высокие пошлины, наша химическая промышленность не двигается вперед. Значит, одних пошлин недостаточно; требуется еще нечто другое. Можно смело утверждать, что наша химическая промышленность и не будет двигаться до тех пор, пока в ее сфере и в понятиях людей, руководящих нашим профессиональным образованием, химия как наука будет стоять сама по себе, а химическая промышленность сама по себе. Ломоносов также хлопотал о высоких

пошлинах, когда он вздумал устроить первый в России завод для выделки стекляруса, бисера и других изделий из цветных стекол, но это было 146 лет тому назад, да и тогда он возлагал главную надежду не на тариф, а на знание, и думал о том, чтобы и «другие рачители новых изобретений по сему примеру имели бы в своих добрых предприятиях большее поощрение». Чем более знания будут доступны массе, тем с большим доверием она будет к ним относиться, тем скорее знания будут находить практические применения, и несомненным последствием явится увеличение благосостояния тех же масс, т. е. всего народа.

Вспоминая, сколько труда и забот потрачено Ломоносовым для осуществления его мечты о насаждении российской промышленности, невольно в свою очередь увлекаешься мечтой связать с его именем устройство такого общедоступного учреждения, которое бы являлось источником, распространяющим химические сведения и одинаково доступным для всех ищущих знания. Лицам, заведующим различными казенными лабораториями, известно, что нередко являются люди, желающие пополнить свои знания занятиями в лаборатории, без чего, собственно говоря, невозможно даже поверхностное знакомство с химией, в особенности в тех случаях, когда имеется в виду ее практическое применение, но недостаток места, а еще более формальные условия казенных учебных лабораторий вынуждают отвечать отказом. А сколько еще найдется таких, которые, зная, что они не подходят под мерку формальных требований, даже и не пытаются проникнуть в закрытые для них лаборатории. Нет никакого сомнения, что между этими незванными и неизбранными нашлись бы люди, способные вполне отдаться изучению химии. Но при существующих условиях мы лишены возможности пользоваться этим многочисленным контингентом лиц, из которых немало вышло бы и ученых и образованных представителей химической промышленности.

Вот уже 35 лет как у нас созданы такие условия, при которых желающим посвятить себя научным занятиям химией иногда приходится пользоваться особой лазейкой, существующей в уставах наших

университетов. Чтобы быть допущенным к экзамену на магистра химии, лицу, не окончившему курс гимназии и естественного отделения, нужно представить докторский диплом иностранного университета. Но и этот обходный способ не всегда ведет к цели, потому что допущение к экзамену даже с докторским дипломом вполне зависит от усмотрения факультета, а практика показывает, что факультеты нередко отвечают отказом. Прибавьте к этому невозможность для каждого отправиться по крайней мере на два года за границу и вы увидите, что для этих людей положение в сущности почти безысходное. Представьте себе юношу, которого судьба определила в реальное училище. Как бы ни были блестящи его способности, двери не только университета, но и университетской лаборатории для него впоследствии закрыты. Чтобы заниматься химией, для него остается один исход: поступить в высшее техническое заведение, где он обязан тратить, иногда совершенно бесполезно, много времени на изучение массы обязательных по программе предметов, отвлекающих его от того, что его исключительно интересует. Но и доступ в эти заведения, как мы все очень хорошо знаем, далеко не всегда возможен. Ежегодно из числа лиц, желающих поступить в технические институты, несколько сотен остаются не принятыми. В лучшем случае из такого юноши выходит человек, знающий всего понемножку и ничего как следует, между тем как современная заводская промышленность требует основательных знаний.

Если бы у нас существовала лаборатория, настоящим образом поставленная и с соответствующими при ней курсами, т. е. отвечающими среднему и высшему образованию, и такая лаборатория давала бы возможность изучать химию всем желающим сообразно со степенью их подготовки, не стесняясь излишними формальностями, то — мы в этом твердо уверены — не прошло бы и десяти лет, как она создала бы не одну сотню людей с солидной химической подготовкой, в которых так нуждается наша промышленность. Неужели же в России и в частности в Москве, где просвещенные представители общества, руководясь лишь интересами общего блага, не жалеют миллионов на устройство учреждений, не имеющих ни-

какого отношения к их непосредственным интересам,— неужели у нас не найдется людей, которые оказали бы поддержку такому учреждению, которое принесло бы несомненную пользу вообще распространению основательных знаний в России и в частности громадную пользу русской промышленности? *Такую лабораторию приличнее всего было бы назвать Ломоносовской.*

В заключение два слова о том, почему празднование основания Ломоносовым лаборатории предполагается в Москве. Всем известно, что Московский университет основан по мысли того же Ломоносова, которому принадлежит и разработка его первого устава. Мы думаем, что такое явление в истории нашего просвещения, как полуторастолетие основания первой химической лаборатории, не должно пройти бесследно. Мы охотно присоединились бы к другому какому-либо нашему научному центру, который пожелал бы вспомнить об этом знаменательном событии, но мы считали, что на Москве, умственное развитие которой тесно связано с плодами рук Ломоносова, с Московским университетом, лежит эта обязанность по преимуществу.

Время для празднования предполагается назначить на рождественских праздниках 1899/1900 г. Русская химия ознаменовала бы таким образом добрым делом свой переход в новое столетие.

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРИ ОТКРЫТИИ ПЕРВОГО СОЕДИНЕННОГО ЗАСЕДАНИЯ ОБЩЕСТВА ЛЮБИТЕЛЕЙ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ, АНТРОПОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ 2 ЯНВАРЯ 1902 г.

Мм. Гг.!

Каждый народ, сознающий свою историю, имеет в своем прошлом несколько имен, память о которых передается из поколения к поколению. Страна, забывающая и не почитающая должным образом граждан, оказавших услуги отечеству, не имеет права считаться культурной. Напротив того, чем глубже и шире проникает в массу

народа сознание этого долга, тем выше его культура. Национальные герои являются олицетворением тех или других идеалов народа, зеркалом, отражающим его мировоззрения, так что характер чествуемых народом деяний может служить мерилом степени его развития.

Кому же чаще всего воздают самые высокие почести? Кому ставят памятники еще при жизни? Эти памятники, построенные иногда из отбитых у неприятелей пушек, обыкновенно напоминают в то же время о десятках тысяч человеческих жизней, погибших ради прославляемых подвигов. Подобного рода чествования должны бы, казалось, представлять в настоящее время некоторый анахронизм. Но таковы традиции истории, и с ними приходится мириться. Взгляды и привычки, усвоенные человечеством в продолжение нескольких тысячелетий, не могут исчезнуть в короткий период, и пройдет еще много времени, когда осуществятся идеи, положенные в основу Гаагской конференции.

Но есть другого рода общественные деятели, по внешним атрибутам более скромные. Их подвиги не прославляются торжествами с устройством триумфальных декораций. Нередко только потомство, обняв всю плодотворность их общественной работы и ту мощь ума и таланта, которые служили ей двигателями, воздает им должную дань благодарности. Вот, если народ будет сознавать и чествовать преимущественно таких своих героев, то он вправе считать себя достигшим высшей точки культурного развития. Но как еще далеки от такого идеала нации, считающиеся самыми образованными!

Мы все знаем, что для внешнего выражения гения победы давно уже придумали символическое изображение, но никто еще не делал попыток изображать гений ума. Герои ума при жизни своей иногда оцениваются лишь сравнительно немногими избранными. Недавно у нас чествовали повсюду память Пушкина. Но много ли из современников поэта понимали, что́ такое Пушкин и что́ потеряла Россия в его преждевременной смерти? А ведь поэзия принадлежит к той области человеческого творчества, которая наиболее всем доступна и понятна. Народу Пушкин был совершенно неизвестен, да очень мало известен еще и теперь.

Наш настоящий праздник, праздник науки, естественно является еще более скромным, несмотря на то, что связан с именем человека, круг деятельности которого касался весьма разнообразных сторон как умственной, так и материальной жизни русского народа. Сам Пушкин был бы немыслим, если бы почти за столетие до него не явился Ломоносов. Это чествование великого согражданина проявляется в скромных формах не только потому, что его личность и труды отделены от нас пространством полутора столетий, но главным образом вследствие характера его деятельности, гораздо менее доступной для большинства, чем деятельность поэта. Каждому образованному русскому знакомо, хотя в общих чертах, значение Ломоносова для развития русского языка, но к стыду нашему мы должны сознаться, что сделанное им в области точных знаний остается еще не вполне известным, хотя эта сторона трудов Ломоносова имеет не только русское, но и общечеловеческое значение. До сих пор еще не изданы все материалы, относящиеся к истории Ломоносова.

Однако и теперь уже есть возможность судить о его выдающемся таланте, обнимавшем весьма разнородные стороны знаний. При этом в каждом деле, которого он касался, мы видим его всегда не только на должной высоте, но иногда опередившим слишком на столетие современных ему ученых. К сожалению, труды Ломоносова оставались мало известными в Европе. Если и теперь, когда многие русские ученые приобрели себе всемирную известность, западные представители науки имеют много оснований, чтобы смотреть на Россию с своей культурной высоты, то чего же можно было ожидать от них в начале семнадцатого столетия, когда они имели полное право относиться к России как к стране, где наука совершенно отсутствует. Естественно, что на единичные личности, даже такие, как Ломоносов, не обращалось должного внимания. Этому, впрочем, много также способствовали иноземные товарищи Ломоносова по Академии, отчасти по непониманию идей нашего ученого, отчасти же по зависти. Один только знаменитый физик Эйлер всегда высоко ставил его ученые труды.

Нужно перенестись мысленно в тогдашнюю Россию, припомнить условия, при которых приходилось работать нашему ученому, чтобы понять, сколько всевозможных затруднений, и нравственных и материальных, должен был преодолевать он, в особенности в первую половину своей академической жизни. Затруднения эти еще усиливались вследствие его пылкого характера, не желавшего мириться с окружающей ничтожностью. Нельзя не удивляться тому, как при таких условиях он мог еще сделать то, что им сделано. Не будет нисколько преувеличенным, если сказать, что, живи Ломоносов в Париже или в Лондоне, имя его несомненно заняло бы блестящее место в истории науки.

Ломоносов в Петербургской академии считался профессором химии. Но это было лишь официальное положение, налагавшее на него часто обязанности, имевшие очень мало общего с наукой, как, например, составление, ради торжественных случаев, проектов иллюминаций и фейерверков. В Ломоносове нас особенно поражает необычайное разнообразие его деятельности. Из него хотели сделать по преимуществу металлурга. В эту науку или, точнее сказать, искусство, тогда входили химия и геология как вспомогательные знания. Но рядом с металлургом мы видим в нем филолога, трудящегося над разработкой и созданием грамматически правильного русского языка и воплощающего его, соответственно времени, в звучные и поэтические формы. Химия как наука в то время не стояла еще на той высоте, чтобы удовлетворять философски пытливый ум такого ученого; в чисто научной и теоретической области он мог найти более удовлетворения в другой, родственной науке — физике. И мы, действительно, видим, что его рассуждения касаются более физических явлений. В физике его интерес сосредоточивается отчасти на области, соприкасающейся с химизмом, которая относится теперь к физической химии, так что можно сказать, что Ломоносов был первым русским физико-химиком. В химии, пользуясь своими знаниями, Ломоносов желал быть полезным своему отечеству преимущественно практически. И здесь виден тонкий ум, верно определяющий, чтó можно извлечь из науки.

Если физика давала возможность правильной и достаточно точной постановки опытов и решения теоретических вопросов, то химия, в свой черед, несмотря на свое несовершенство, обладала уже тогда значительным запасом опытных наблюдений, чтобы во многих случаях оказывать практическую пользу. Ломоносов был плохой практик в жизни. Это была натура увлекающаяся и даже в значительной мере поэтическая. Вот почему и для применения химии он выбрал производство, имеющее тесную связь с художеством. Он трудился в своей лаборатории над получением стеклянной массы для мозаичных картин. Образчик этих трудов мы имеем возможность видеть здесь, в этом образе, принадлежащем университету*.

Ограничиваясь этими немногими словами для характеристики Ломоносова, так как полнее об этом будет сказано другими, мы перейдем к тому событию из его деятельности на пользу русского просвещения, которое подало повод к нашему теперешнему собранию.

В октябре 1748 г. Ломоносову удалось, наконец, осуществить свою давнишнюю мечту. Он построил себе при Академии химическую лабораторию. Незначительны были ее размеры и ничтожны средства, но и задачи были тоже скромны. В то время нигде еще не существовало больших лабораторий, так как преподавание химии шло совсем иным путем, чем теперь. В заграничных университетских лабораториях работали только профессора и немногие из избранных учеников. Более систематическое обучение химической практике встречалось лишь в лабораториях прикладного характера, в горных и фармацевтических. Для нас эта лаборатория важна как праматерь всех русских лабораторий, как реальное проявление идей и трудов первого русского натуралиста. Теперь химические

* Этот образ Бога-Саваофа находится в актовом зале Московского университета. На нем имеется надпись, которую приводим с сохранением подлинной орфографии:

«Отец Российского Краспоречья, бесмертный Ломоносов показал в России первые опыты искуства мозаического. Сей драгоценный памятник трудов Его принесен в дар университету Господином Коллежским Советником, почетным училищ Смотрителем Яковом Евграфовичем Арсеньевым, 1820-го года Августа 30-го дня».

лаборатории играют выдающуюся роль не только в научном отношении, но и по тому влиянию, которое, по общепринятому между выдающимися государственными деятелями мнению, оказывает химия на экономическую жизнь народов. Влияние это основывается на том, что химическая промышленность требует несравненно большей затраты знаний и интеллигентного труда, чем всякая другая. Цветущее положение этой промышленности может служить, следовательно, мерилом культурного развития страны. Наглядным доказательством тому может служить Германия, о которой недавно один из государственных людей Англии выразился, что промышленность ее делает громадные успехи, потому что опирается на науку, и рекомендовал своим соотечественникам подражать в этом отношении немцам, если Англия желает удержать за собой положение на мировом рынке.

Как пример того, что требуется для химической промышленности, приведу несколько цифр одной германской фабрики органических красок*. На фабрике работает 116 научно-образованных химиков, 35 инженеров, 250 служащих в конторе и 5495 рабочих. Она занимает пространство 1 055 622 кв. м с 364 фабричными корпусами, соединенными между собой железнодорожной сетью в 38 верст. Фабрика сжигает в год 13 620 000 пуд. угля. Сумма производства только органических красок доведена ею до 100 млн. марок. Если наши лаборатории имеют значение только в научных сферах и не оказывают почти никакого влияния на нашу промышленность, то в этом не их вина.

При таком значении химии, связанной у нас с именем первого русского ученого, среди Химического отделения Общества любителей естествознания явилось желание, чтобы полуторастолетнее существование русской химии не прошло совершенно без следа как для нее самой, так и вообще для русского научного самосознания.

Наш уважаемый Президент[5] сказал, что инициатива устройства химического праздника в память Ломоносова принадлежит нам. Мы считаем долгом внести к этому некоторую существенную поправку. Химикам, по характеру их науки, редко приходится при

* Badische Anilin- und Sodafabrik.

своих занятиях справляться с литературой даже несравненно менее отдаленного времени, чем эпоха Ломоносова. Вот почему мы, почти все без исключения, плохие библиографы и легко могли бы пропустить такой факт, как постройка первой русской лаборатории. На этот знаменательный в истории русской химии год обратил наше внимание доктор Терентий Иванович Вяземский*, составивший очень ценное собрание сочинений, между прочим также по химии. Вполне сочувствуя мысли ознаменовать чем-либо полезным для русской науки это историческое воспоминание, мы сочли своей обязанностью предложить ее на обсуждение Химического отделения Общества, где она и получила дальнейшее развитие[7]. Нам пришлось работать далее с другими, сочувствовавшими этому делу.

Нельзя не отметить тот грустный и несомненно вредный для нашего самостоятельного развития факт, что в области экспериментальных и точных знаний мы, русские, часто очень мало знакомы с тем, что сделано для науки нашими предшественниками-соотечественниками. Дать достаточно полный цельный обзор того, что сделано в России за истекшие полтораста лет по химии,—задача почти невыполнимая по совершенному отсутствию необходимых материалов и сведений. Поэтому Химическое отделение остановилось на мысли связать историческое для русской химии событие с изданием особого сборника, посвятив его памяти первого русского химика. Сборник будет содержать исторические очерки русских химических лабораторий, преимущественно университетов и других специальных высших учебных заведений, в связи с их научной и преподавательской деятельностью. В нем могут найти место также лаборатории средних заведений, а также и частные, например фабричные. Желательно, чтобы эта книга дала возможность ознакомиться с прошлым нашей науки в России не только современным химикам, но представляла бы достаточно ясную и верную картину как для будущего историка русской химии, так и вообще для истории русской культуры. Кроме того, Отделение химии решило иметь

* См. открытое письмо проф. Вл. В. Марковникову д-ра Т. Вяземского, Московские вед., 1898 г., и мой ответ там же [6].

несколько публичных заседаний, посвященных памяти научной деятельности Ломоносова и чтению кратких извлечений из историй лабораторий, чтобы дать таким образом возможность составить представление о постепенных успехах этой науки в России. Мысль эта, одобренная Советом Общества любителей естествознания, встретила сочувствие у большинства русских химиков, и нам обещаны истории лабораторий семи университетов и нескольких других высших учебных учреждений. В настоящее время около половины сборника уже отпечатано. Подготовительные сношения и необходимость времени для составления исторических очерков заставили отложить наш химический праздник с лишком на год. Не скрою, что к этому присоединилась также мысль начать новое столетие чем-либо полезным для русской химии.— Окончившийся век был несомненно веком громадного прогресса науки. Химия за это время не только вполне сформировалась на прочных основах, но в то же время получила необычайное развитие как в научном, так и в практическом отношении. С какими же идеалами переходит человечество в двадцатое столетие? Во многом, во что вполне верили, пришлось разочароваться, а новые идеалы еще смутны и неопределенны. Существовала поговорка: все минуется, одна правда останется. Теперь приходится относиться к ней все более и более скептически. Почти везде мы видим господство грубой силы. И все-таки можно быть спокойно уверенным, что общий ход истории не допустит, чтобы такой порядок утвердился надолго даже в России, где сумма условий наиболее для того благоприятна. К такому заключению приводит убеждение, в которое можно слепо верить, так как не существует на свете силы, которая могла бы уничтожить или даже ослабить его внутренний смысл. Это убеждение говорит нам: гони науку в дверь — она влетит в окно.

Мы твердо верим и надеемся, что двадцатое столетие даст, наконец, необходимый простор для развития и русской науке. Иначе Россия не будет более существовать как Россия.



ОТВЕТНОЕ СЛОВО

Из Протокола соединенного заседания Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии и его Отделения химии, происходившего 25 февраля 1901 г.[1]

Журнал Русского физико-химического общества, 1901. *33*, (2), 196—201

Приношу еще раз глубочайшую благодарность всем удостоившим меня сегодня своим вниманием и в высшей степени лестной оценкой моей деятельности. Позвольте и мне с своей стороны бросить взгляд на прошлое и дать объяснение, почему в ней сложилось иное так, а не иначе. Буду говорить исключительно о чисто химической стороне.

В теоретическом отношении, в смысле ближайших обобщений, всегда имеющих значение в науке, я лично придаю более значения своим первым работам, относящимся к вопросу о взаимном влиянии атомов в химической частице. Законы, управляющие этими влияниями, не могут создаться иначе, как многочисленными наблюдениями отдельных, частных случаев. Только после того, как накопится достаточное количество наблюдений и притом собранных при различных условиях не только химических, но и физических, может создаться и общая теория, которая объединит все или по крайней мере большинство проявлений взаимного влияния.

Почему же я оставил работы в этом направлении, которое с первых же шагов, казалось, обещало результаты?

По разным причинам, в число которых входит и перемена в моем личном положении. Когда я поступил в Московский университет, то в первый год ко мне явилось в лабораторию только 8 практи-

кантов. Это был полный комплект трех последних курсов естественного отделения, и со всеми пришлось начать с лабораторной азбуки, т. е. с качественного анализа. Сама лаборатория имела только долги и весьма скудный инвентарь. Несмотря на это, я счел своей обязанностью допустить к работам медиков, хотя не был обязан к тому формально. Но я всегда держался того убеждения, что учебное учреждение должно прежде всего удовлетворять потребностям учебным. Лаборатория была всегда переполнена студентами, и бо́льшую часть и времени и незначительных денежных средств приходилось затрачивать на потребности преподавания, а на научные работы от того и другого оставались только крохи. В то же время пришлось много заниматься вопросом о постройке новой лаборатории; тут два года были потрачены даром.

Положение понемногу улучшалось; появились молодые люди, интересовавшиеся химией. Но в это-то время в моих личных работах я и оставил почти совсем прежнее направление, а привлечь к этому молодые силы еще не представлялось возможности. Это произошло не потому, что вопрос потерял свой научный интерес. Совсем напротив. Работы в том же направлении проф. Зайцева, а в особенности Эльтекова фактически доказали всю ту ширину его, которая ранее предвиделась только a priori. Еще недавно к этой области вновь обратились некоторые иностранные и русские химики. Казалось ясным, что в моих личных интересах мне следовало бы продолжать работать в том же направлении.

Я бы не был вполне искренен, если бы не сознался перед вами, что тут замешалась одна очень дурная черта моего характера. Меня обыкновенно перестает интересовать вопрос, когда он для меня совершенно ясен, вполне сознавая, что для других он требует иногда еще многих подтверждений. Тем не менее я предоставляю будущему решить, прав я или нет.

В этот-то психический период моей научной жизни мне было сделано В. И. Рагозиным предложение заняться исследованием русской нефти. В мое распоряжение предоставлялись помощник и все необходимые материальные средства. При тогдашнем положении

лаборатории условия были слишком заманчивы. Может быть, удастся, думалось мне, несколько осветить химическую сторону этой совершенно темной тогда области.

Я взялся за эту работу еще потому, что такого рода исследования совпадали с моим взглядом на обязанности русского натуралиста. Мне всегда было непонятным, почему наши натуралисты не хотят выбрать для своих исследований такой научный вопрос, материалом для которого служила бы русская природа. Тогда мы не были бы свидетелями того, что Россия изучалась прежними нашими профессорами и академиками иностранцами, да и теперь нередко изучается приезжими иностранными учеными.

Моя попытка взяться за разработку химии нефти не встретила, повидимому, большого сочувствия среди русских собратьев. Только покойный М. Д. Львов писал мне: «За такое исследование, не обещающее скорых и блестящих результатов, может взяться только химик, которому нет надобности заявлять себя в науке. Вы поработали достаточно и можете теперь ждать результатов не спеша». Киевский проф. П. П. Алексеев в своих ежегодных обзорах химической литературы, напротив, высказал сожаление, зачем я изменил чистой науке. Предположение, которое, может быть, разделяли и другие, что исследование начато с технической целью, было совершенно ошибочно, хотя я вовсе не нахожу что-либо позорное для русского профессора химии работать в прикладном направлении. Но моя работа должна была вестись на чисто научных основаниях. Я имел дело с человеком образованным и выдающегося ума. Рагозин верил в науку и ожидал, что наука о нефти должна дать практическую пользу. Впрочем, вследствие расстройства дел товарищества «Рагозин и К°», я пользовался его пособием менее двух лет. Но я уже увлекся вопросом, понял его значение для будущего и продолжал работы.

Характер работ с нефтью был совсем не тот, что прежде, при исследовании законностей взаимного влияния атомов. Тогда не только возможно, но и должно было вперед предвидеть и определить направление, в каком пойдет реакция, и проверить теоретические

соображения опытом. Теперь приходилось идти совершенно почти неизвестным путем. Нефть вообще состоит из углеводородов, весьма мало изучавшихся химиками, и М. И. Коновалов совершенно справедливо назвал их мертвецами химии; характеристика же мертвецов русской нефти для химика была еще менее доступна. Химические свойства углеводородов кавказской нефти были, можно сказать, менее чем знакомы, потому что то, что считалось известным, оказалось совершенно ложным и только сбивало с толку во время работы. Чтобы дать представление о положении дела, я позволю себе повторить характеристику его, данную мною несколько лет тому назад. К своему положению при начале этих работ я применил первую строфу из «Божественной комедии» Данте: «В средине нашего жизненного (химического) пути мы очутились в темном лесу. Прямой путь был потерян»*.

Но чем дальше шли исследования, тем все более и более выяснялось, что составные части нашей нефти не стоят вполне особняком от других органических соединений. То в мире животном, то в мире растительном встречались вещества, оказавшиеся родственными с теми своеобразными углеводородами, названными нами нафтенами, которые обусловливают резкое отличие свойств нефти кавказской от американской. Интерес исследования возрастал. Из местного русского он становился всеобщим по мере того, как выяснялась близкая родственная связь нафтенов с другими, давно уже известными органическими соединениями. Интерес, наконец, сделался захватывающим, когда для меня стало ясным, что нафтены суть только простейшие по составу члены целого громадного класса веществ, куда принадлежат между прочим многие весьма распространенные в природе вещества. Особенно богато ими, повидимому, растительное царство. Сюда относятся, например, всем известный скипидар, камфора, лимонное, бергамотное и множество других растительных эфирных масел. Все они, образуя обширную группу

* Nel mezzo del cammin di nostra vita Mi rittrovai per una selva oscura Chè la diritta via era smarrita.

терпенов, стояли до сих пор в органической химии особняком, не находя себе точно определенного места в общей системе химической классификации. Сюда же, по всей вероятности, примкнут и некоторые из важных растительных алкалоидов, может быть, даже хинин, так как хинная кислота есть несомненно кислота нафтеновая. Предложенная мною классификация веществ класса нафтенов туго принимается. Но это главным образом потому, что я имею несчастие быть русским. Она, однако, будет в общих чертах принята несомненно, ибо другой исход немыслим. Вероятно, однако, не под моим флагом.

Для разъяснения основного вопроса о природе нафтенов приходилось проверять некоторые работы или делать экскурсии в сторону. Таким образом возникал целый ряд новых работ. Проверяя и дополняя исследования Байера и Бертело над гидрогенизацией скипидара и цимола, П. П. Орлов получил совершенно иные результаты. Вместе с другими позднейшими исследованиями нашей лаборатории это дало возможность выяснить непригодность во многих случаях для определения строения частицы метода гидрогенизации иодистоводородной кислотой, указанного Бертело и почти сорок лет считавшегося универсальным. Здесь нельзя не упомянуть с виду неблестящую, но потребовавшую много труда и весьма тщательно выполненную работу Н. М. Кижнера, доказавшую, что так называемый гексагидробензол не имеет ничего общего с бензолом, из которого его получали Бертело и Вреден. Это исследование и получение Байером синтетического гексаметилена, т. е. гексанафтена, сразу осветили результаты целого ряда прежних наших исследований, остававшихся загадочными.

Исследование суберона доказало неосновательность общераспространенного мнения о несуществовании семичленного кольца. Гораздо раньше мною и Г. А. Крестовниковым была открыта кислота с четырехчленным кольцом. Если не всеми, то несомненно большинством химиков принималась возможность существования только шестичленных колец. Теперь не оставалось сомнения в возможности колец с различным количеством атомов углерода, и предел

здесь пока неизвестен, хотя это и противоречит одной из весьма распространенных теорий Байера. Хотя результаты этих работ, а также некоторых иностранных химиков, были мне очень приятны, как подтверждавшие взгляд на состав русской нефти, высказанный мною в противность общему мнению за десять лет перед тем, но самое исследование нефти вследствие этого в высшей степени усложнялось. Углеводород суберан, отвечающий суберону, еще не найден в нефти, но недавно появилось чрезвычайно интересное исследование Вилльштеттера, доказавшее родственную связь суберона с весьма важным алкалоидом кокаином.

Выдающееся значение для дальнейшего хода работ имело неожиданное открытие М. И. Коноваловым метода нитрования слабой азотной кислотой. Оно дало возможность получать ряд производных нафтенов, прежними способами или совсем не получавшихся или же достигаемых с большим трудом.

Располагая случайно значительным количеством дорогого розового масла, мы с А. Н. Реформатским нашли, что главную массу его составляет алкоголь розеол, который оказывается возможным перевести в соединение класса нафтенов. Теперь можно сказать, что искусственное получение розового масла из нефти есть только вопрос времени.

Можно ли было ожидать, что, берясь за вонючую нефть, очутишься в соседстве с веществами, которые в драгоценных флаконах являются на туалетных столиках самых прихотливых красавиц?

Наблюдения и методы, вырабатывавшиеся при изучении нафтенов, оказывались во многих случаях имеющими значение для всех органических соединений. Попутно решались различные другие вопросы, относящиеся не только к нафтенам, но вообще к составным частям нефти.

Я должен заметить, что долгое время не решался занимать своих учеников преимущественно работами из исследуемой мною области. Указывая на громадную выгоду для результатов, когда лаборатория в течение некоторого времени сосредоточивает свои силы главным образом на вопросах из одной какой-либо научной области,

я предоставлял свободу выбора работ и даже студентам давал нередко темы из других отделов органической химии. Таким образом, приходилось пользоваться далеко не всеми химическими силами, которыми я мог располагать. .

Теперь не подлежит сомнению, что роль класса нафтенов в органической химии столь же значительна, как и давно известного класса параффинов, с которыми нафтены оказались очень близки по своему химическому характеру. Что касается прикладного значения, то, не говоря о их важности для медицины и особенно для парфюмерии, я позволю себе высказать некоторое предсказание о значении нафтенов для растительной физиологии. На скипидар, смолы и тому подобные вещества ботаники смотрят или как на болезненные эксудаты или как на ненужные для растительного организма эдукты. Но когда солнечный луч превращает в растительной клетке угольную кислоту, то рядом с основными веществами растительного организма при этом процессе создаются также и эфирные масла. Роль их до сих пор совершенно неизвестна, а между тем едва ли можно с полной уверенностью утверждать, что она чисто пассивная. Наибольшее количество их вырабатывается одновременно с накоплением крахмала и развитием скелета растений в период развития зеленых частей его. В это время, как показали исследования в парфюмерной лаборатории Ру-Бертрана, формируются различные углеводороды, алкоголи и эфиры. В следующий период, период наибольшей ассимиляции кислорода, эти алкоголи, совершенно как в лаборатории, окисляются в альдегиды и кетоны. Что же происходит с ними потом, куда они деваются? Несомненно, что вещества твердые, мало подвижные и вообще те, которые составляют главную массу растения, являются последними стадиями игры органических процессов в растении. Когда внимание растительной физиологии обратится к промежуточным стадиям, к веществам более подвижным, то ботаникам придется познакомиться также и с классом нафтенов, который для них, как, впрочем, и для немалого числа химиков, теперь менее известен, чем для географов, например, Центральная Азия.

В настоящее время масса химиков работает в области циклических соединений, т. е. нафтенов, но исходным материалом для них служат всегда вещества, более доступные в чистом виде, а главное более легко поддающиеся химическим превращениям по методам, часто уже готовым. При исследовании нефти нам приходится, всегда с большой затратой труда и времени, подготовлять себе материал самим, хотя нефть получается ежегодно сотнями миллионов пудов. Углеводородам русской нефти предстоит в будущем как в чистой, так и в прикладной химии громадная роль. Но чтобы скорее приблизить это будущее, необходимо скорее пройти ту стадию изучения их свойств, которая для химиков является так мало привлекательной. В этой-то мало благодарной, точнее — мало эффектной стадии, помня завет моего талантливого, преждевременно потерянного для науки, друга М. Д. Львова, я упорно продолжаю работать с некоторыми моими, увы! уже немногочисленными молодыми сотрудниками, предоставляя пожинать плоды будущему.

В заключение позволю себе обратиться к молодым ученым и деятелям с одним советом. Сорокалетний опыт, полагаю, дает мне на это некоторое право.

Мы все, русские, в той или другой степени большие лентяи. «Дело не волк — в лес не убежит», говорит характерная русская пословица. И большинство нас работает с прохлажденьем, не спеша. В качестве настоящего русского так поступал и я, но теперь приходится часто об этом сожалеть[2].

Если человек проходит жизнь не в качестве простого туриста с помощью путеводителей, а внимательно и самостоятельно присматривается к встречающимся на пути явлениям, стараясь их осмыслить, объяснить, систематизировать и привести в логическую между собою связь, то под конец накопляется многое, чем для общей пользы следовало бы поделиться с другими. В науках, в особенности в опытных, то же самое. Вот тут-то и является сожаление об упущенном даром времени. Хочется многое сказать, многое сделать, чтобы наверстать потерянное, но уже поздно! Едва успеешь сделать одно дело, а рядом вырастает еще несколько других. В то

же время являются новые идеи, новые задачи, а прежних сил уже нет. Дух бодр, да плоть немощна. Можно, конечно, махнуть на все рукой, сказав себе: довольно—и успокоиться. Но если в вас еще будет тогда жить интерес к науке, ко всему окружающему, то вы так не поступите. При всем вашем желании вы будете не в состоянии отрешиться от того, что составляло для вас настоящую жизнь, а не прозябание. Вместо успокоения вы будете не только сожалеть, а по временам страшно злиться на себя за свою прошлую бездельность.

Так вот для того, чтобы в будущем не испытывать этой досады, этих нравственных мучений, позвольте вам посоветовать никогда не откладывать до завтра то, что можно сделать сегодня. Я был бы вполне счастлив, если бы мой опыт и мои слова побудили хотя бы десять человек из здесь присутствующих держаться этой старой истины. Мне могут заметить, что не всегда возможно сделать то, что желаешь; не зависящие от нас внешние условия мешают иногда самому искреннему желанию работать. Это несомненно справедливо и, к сожалению, особенно часто оправдывается у нас. Что же, разве при этом непременно обязательно складывать руки? Жизнь есть борьба, и препятствия необходимо всеми силами устранять. Нечего бояться, что иной раз при этом приходится расходиться с окружающим большинством. Нужно только быть твердо и продуманно убежденным в справедливости преследуемой цели, а там толпа пускай осуждает и ворчит. Смелым бог владеет. Поймут потом!



Приложение II



БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК



ПРИМЕЧАНИЯ



БИБЛИОГРАФИЯ



А. Ф. ПЛАТЭ и Г. В. БЫКОВ

ОЧЕРК ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В. В. МАРКОВНИКОВА

I. ЖИЗНЕННЫЙ ПУТЬ

Владимир Васильевич Марковников родился 13/25 декабря 1837 г. в г. Княгинине Нижегородской губернии* в семье офицера. Первые семь лет Марковников провел с родителями в деревне, а затем три года жил в г. Княгинине. Первоначальное обучение получил дома, десяти лет был определен в Нижегородский александровский дворянский институт, который окончил в 1856 г. **.

В том же 1856 г. Марковников поступил на камеральное (хо-

---

* Относительно даты, места рождения и даже фамилии существуют различные указания. В большинстве биографических работ говорится, что Марковников родился 10 (по старому стилю) декабря 1838 г. в дер. Черноречье близ Нижнего Новгорода. Принятая нами дата и место рождения приводятся в документах, относящихся к дворянскому роду Марковниковых (ЦГИАЛ, ф. 1343, оп. 25, № 5723, л. 11). В своем дневнике 16 декабря (по ст. ст.) 1892 г. Марковников записывает: «Сегодня мое рождение. Стукнуло уже 55 лет» (Русский архив, 1910, кн. 3, стр. 360). Расхождение с принятой нами датой, следовательно, только в три дня.

Написание фамилии через *о* — Морковников—было почти постоянным в официальных документах и журнальных статьях 1860-х годов, хотя встречается и значительно позднее. Сам Марковников объяснял, что написания первого слога фамилии через *о* придерживался Бутлеров, а ему подражали и другие. В настоящем издании принято написание Марковников.

** Начальственные распоряжения по Казанскому учебному округу, издаваемые при канцелярии попечителя, 1856, *19*, отд. 4, стр. 77.

зяйственное) отделение юридического факультета Казанского университета. Там ему пришлось изучить политическую экономию, государственное и финансовое право, технологию, сельское хозяйство, естественные науки.

Такая широкая подготовка отразилась на последующей деятельности Марковникова, уделявшего много внимания вопросам экономики и развития русской промышленности. «Чтобы понимать явления природы и управляющие ими законы, —писал он впоследствии,—у меня есть химия и физика и достаточные сведения по естествознанию... Камеральный факультет дал мне основы для изучения и понимания явлений в области экономической и промышленной»*.

Особенностью камерального отделения в Казанском университете являлось то, что в нем одним из главных предметов была химия. Большинство известных учеников А. М. Бутлерова по Казанскому университету (кроме Марковникова, можно указать, например, на А. М. Зайцева и А. Н. Попова) были «камералистами». Марковников начал слушать лекции Бутлерова лишь с третьего курса, но, увлеченный личностью молодого профессора и преподававшейся им наукой, он всецело посвятил себя химии и стал первым и крупнейшим учеником великого русского химика. В 1859/60 г. Марковников издал литографским способом лекции Бутлерова по органической химии, что было первым изданием в России оригинального курса органической химии.

В 1860 г. Марковников окончил Казанский университет со степенью кандидата.

В кандидатской диссертации «Альдегиды и их отношения к алкоголям и кетонам» подводился итог достигнутым результатам по изучению альдегидов и описывались собственные исследования. Бутлеров дал высокую оценку диссертации: «Мысли автора, ему принадлежащие, доказывают самостоятельное обдумывание и хорошее знакомство с предметом. То, что он говорит о значении хими-

* В. В. Марковников, СПб. вед., № 335, 6(19) дек. 1901.

ческих формул и настоящих теорий, указывает на ясность взгляда и отсутствие узкости воззрений»*.

Еще до окончания Марковниковым университета Бутлеров вошел с ходатайством об оставлении своего ученика в качестве стипендиата при Казанском университете для продолжения занятий химией и для сдачи магистерского экзамена. В сентябре того же 1860 г. становится вакантной должность лаборанта при химической лаборатории, и Бутлеров немедленно рекомендует на нее Марковникова. Обязанности лаборанта того времени соответствуют обязанностям современного ассистента, но на Марковникова были вскоре возложены гораздо более серьезные задачи. В 1861/62 академическом году ему было поручено чтение курса неорганической химии, а в следующем году — ведение занятий по аналитической химии.

В 1862 г. Марковников окончил сдачу магистерского экзамена и смог больше времени уделять экспериментальной работе. Если в 1861 г. он еще, так же как и Бутлеров, в основу теоретических рассуждений брал углеродистые типы (работа «Об аллилене»), то начиная с 1863 г. он полностью переключается на тематику, связанную с теорией химического строения**. В частности, работа 1863 г. «О меркурацетамиде» была предпринята для проверки гипотезы различия единиц сродства. Со следующего года Марковников приступил к синтезу и исследованию изомерии жирных кислот. Работы в этом направлении продолжались около 15 лет. На ту же тему — об изомерии органических соединений — была написана им и магистерская диссертация, получившая высокую оценку Бутлерова. После ее защиты 27 мая 1865 г. Совет Казанского университета утвердил Марковникова в степени магистра химии.

* А. Альбицкий, Кафедра химии и химическая лаборатория имп. Казанского университета в их прошлом и настоящем (Ломон. сб., М., 1901), стр. 38.

** Характеристика работ Марковникова по теории химического строения, а также по химии нефти и химии алициклических соединений будет дана ниже в специальных разделах.

Еще в 1862 г. Бутлеров официально предложил командировать Марковникова за границу на два года «с ученою целию», но это предложение встретило скрытое противодействие со стороны попечителя Казанского учебного округа Ф. Ф. Стендера, враждебно настроенного к Бутлерову и физико-математическому факультету, и было осуществлено лишь после защиты Марковниковым магистерской диссертации. Командировка была предоставлена с осени 1865 г. на два года, а затем продлена еще на год. В течение этих трех лет Марковников работал в лабораториях Эрленмейера в Гейдельберге, Кольбе в Лейпциге, Байера в Берлине. Кроме того, он осмотрел парижские лаборатории и побывал в 1867 г. на съезде немецких естествоиспытателей во Франкфурте. За границей его привлекало главным образом отсутствие помех при работе и возможность следить за новыми исследованиями. Курсами лекций, которые он было начал слушать, Марковников остался недоволен из-за их элементарности. Вообще за границей в области теории органической химии он не только не слышал ничего нового, но, даже, наоборот, сам являлся пропагандистом и защитником передовых взглядов своего учителя в области теории химического строения. Ему приходилось по этому поводу неоднократно вступать в споры с видными немецкими химиками Эрленмейером и Кольбе и кое в чем удавалось переубедить их.

В иностранных лабораториях Марковников занимал вполне самостоятельное положение, работал на собственные темы, и Кольбе, обращаясь к нему, титуловал молодого русского магистра доктором. В лаборатории Кольбе, где была образцово поставлена аналитическая химия, Марковников стремился в первую очередь пополнить свои знания по этому предмету.

Находясь за границей, Марковников выполнял многочисленные поручения Бутлерова по подбору и закупке оборудования для химической лаборатории Казанского университета, а также был уполномочен им вести предварительные переговоры с издателями немецкого перевода бутлеровского «Введения к полному изучению органической химии».

Когда срок окончания командировки Марковникова подошел к концу, он был по предложению Бутлерова избран доцентом по кафедре химии Казанского университета. В своем представлении Бутлеров писал: «...если потребность в раздельном преподавании химии существовала прежде, то ныне — при большем и большем развитии науки... она сделалась еще настоятельнее. Руководясь этими соображениями, я решаюсь ходатайствовать перед факультетом об определении доцентом по кафедре химии г-на Марковникова, заграничная командировка которого кончается в нынешнем году. Факультету известны как прилежание, с которым г. Марковников постоянно предавался и предается научным занятиям, так и его способность излагать свой предмет вполне удовлетворительно». Упоминая о работах Марковникова над изомерией жирных кислот, Бутлеров продолжает: «... и если число этих исследований не более значительно, то причина этого, как мне положительно известно, заключается лишь в том, что г. Марковников весьма основательно предпочитает употреблять свое время не столько для самостоятельных работ, сколько для пополнения своих знаний»*.

Марковников был учеником Бутлерова, его последователем в теории химического строения, его преемником по кафедре химии Казанского университета, но, кроме того, он был еще его личным другом. Поэтому особенный интерес представляют хранящиеся в Архиве Академии наук СССР многочисленные письма Марковникова к Бутлерову**, падающие на большой период с середины 1860-х годов по 1886 г. — год смерти Бутлерова. Приведем из этих писем несколько отрывков, относящихся к поездке Марковникова за границу. О встрече с Байером в Берлине Марковников рассказывает: «Байер спросил, не я ли это написал критику на книгу Кекуле, и когда получил утвердительный ответ, то мне пришлось выдержать порядочную баталию». О своих впечатлениях от лекций в Гейдельберге: «Слушаю Кирхгофа, Эрленмейера и Коппа. Первые

* ЦГА ТАССР, ф. 977, физ.-мат. фак., 1867 г., № 3, лл. 1—2.
** Архив АН, ф. 22, оп. 2, № 157.

два читают весьма элементарные курсы, так что я жалею потраченные время и деньги. Что касается последних (т. е. денег. — *Авт.*), то немецкие знаменитости просто промышленники... Мне денег не жаль, да неприятно видеть подобные наклонности для нас, русских, привыкших смотреть на эти вещи иными глазами». Посылая реактивы для Казанской лаборатории, Марковников писал: «За все это и за термометры я заплатил свои деньги по прилагаемому счету. У Дезага (владелец фирмы. — *Авт.*) в настоящее время очень плохой выбор вещей, потому из новенького (для нашей лаборатории) посылаю только то, что мне казалось более необходимым и удобным; между прочим колбы изобретения Эрленмейера, которые можно найдти только здесь». О переговорах с издателями немецкого перевода «Введения»: «Наконец, дело об издании немецкого перевода можно считать оконченным. Вчера Q & H (издатели Квандт и Гендель. — *Авт.*) должны были отправить Вам письмо с окончательными условиями. Но, милейший Александр Михайлович, я все-таки повторю Вам, что Вы недостаточно позаботились о своих интересах. Так как главные условия означили Вы сами, то я уже ничего не мог сделать, как сберечь Вам лишних 150 талеров». Наконец, о своем выборе в доценты: «Распространяться в благодарностях считаю неуместным уже и потому, что Вы, конечно, руководились в этом деле главным образом не личным расположением ко мне, а своими гражданскими обязанностями по отношению к университету, и мне остается только оправдать ожидания Ваши и факультета. Что желание у меня сильное, могу дать честное слово, не знаю, насколько хватит уменья».

Летом 1867 г. Бутлеров уехал в заграничную командировку и встретился со своим учеником в Лейпциге. В сентябре Марковников был уже в Казани и принял на себя преподавание химии, а в следующем году, после перевода Бутлерова в Петербургский университет, официально возглавил кафедру химии Казанского университета. Он тотчас же приступил к переоборудованию и расширению лаборатории, перевел в нее из технической лаборатории преподавание аналитической химии и принял его на себя.

Весною 1869 г. Марковников с успехом защитил в Казанском университете приобревшую впоследствии заслуженную известность диссертацию на степень доктора химии «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях». В 1869 г., вскоре после защиты докторской диссертации, Марковникову было присвоено звание экстраординарного, а спустя год — ординарного профессора химии Казанского университета. Но деятельность его в Казанском университете вскоре оборвалась. В знак протеста против незаконного отрешения от должности прогрессивного и популярного профессора П. Ф. Лесгафта, Марковников и еще шесть профессоров подали в конце 1871 г. в отставку. «Ваша критика моих действий,— писал он Бутлерову, — мне кажется, не грешит большой снисходительностью. Упрек, что мы не жалеем своего родного Университета, едва ли справедлив. Разве кто-нибудь из нас выигрывает тем, что подал в отставку; или не думаете ли Вы, что все мы такие эгоисты, которые из-за приобретения в известном отношении некоторого спокойствия решились пожертвовать интересами Университета и материальным обеспечением наших семейств?.. жертвуя собою, мы именно хотели принести пользу Университету... Совершенно бесследно, однако, все это не пройдет». Здесь, как во многих других случаях, Марковников руководствовался своим любимым девизом: «Ученым можешь ты не быть, но гражданином быть обязан».

Как только об отставке Марковникова стало известно в Одессе, он был приглашен туда занять кафедру химии в Новороссийском университете. Там Марковников успел прочитать лишь один полный курс в 1872/73 академическом году, так как летом 1873 г. был перемещен на кафедру химии в Московском университете, ставшую вакантной после смерти Н. Э. Лясковского.

Когда Марковников получил приглашение перейти в Москву, он поставил условием своего перехода принципиальное согласие университета на постройку новой лаборатории, так как имевшаяся лаборатория, рассчитанная на 30 человек практикантов, не могла удовлетворять, при правильной постановке преподавания химии,

даже текущей потребности. Ректор и физико-математический факультет отнеслись сочувственно к соображениям Марковникова, и с осеннего семестра 1873 г. он приступил к занятиям в Московском университете. Однако внешнеполитические осложнения и расстроенные государственные финансы не позволили выделить средства на постройку лаборатории из государственной казны, а своих средств университет изыскать не смог. Марковникову пришлось на довольно скудную сумму переоборудовать старую лабораторию, приспособив ее для практпческих занятий студентов и научных работ. Лишь в середине 1880-х годов ему удалось капитально перестроить и расширить лабораторию, в результате чего она получила 96 мест для занятий по аналитической химии, 24 места — для работ по органической химии и 12 мест—для неорганической химии. Официальное открытие новой лаборатории состоялось 14 сентября 1887 г.

Еще ранее, в 1876 г., лаборатория была разделена на отделение неорганической химии и отделение аналитической и органической химии. Заведование вторым отделением, которое стало называться с 1880-х годов лабораторией аналитической и органической химии, Марковников сохранял до 1893 г., когда «по выслуге 30 лет по учебной части Министерства народного просвещения» он был выведен за штат и ему под этим формальным предлогом было предложено попечителем Московского учебного округа сдать лабораторию только что назначенному молодому экстраординарному профессору, бывшему приват-доценту Новороссийского университета Н. Д. Зелинскому.

В Московском университете в течение двадцати леть Марковников читал основной курс органической химии, предоставляя чтение специальных курсов молодым преподавателям. После постройки новой лаборатории он вводит систематический практикум по органической химии и расширяет практические занятия по аналитической химии. До его прихода в университет даже качественный анализ был необязательным предметом для студентов. Марковников не только наладил преподавание качественного анализа (им было написано, в частности, руководство по этому предмету), но с

Одесса. 25 Октября

Добрейший Александр Михайлович!

Страница письма В. В. Марковникова А. М. Бутлерову

начала 1880-х годов он вводит и количественный анализ. Эпизодически Марковников читал курсы и общей химии, которая тогда действительно имела полное право именоваться так, потому что включала сведения как по теоретической и неорганической, так и по органической химии. Вот проспект одного из таких курсов, несомненно написанный самим Марковниковым: «В означенный курс войдет, кроме неорганической химии, также и очерк главнейших групп органических соединений. Так как некоторые химические законы и принятые ныне основные теоретические воззрения выработались на почве органической химии, то при таком общем курсе является возможность дать краткий исторический очерк развития этих законов и теорий, например закона объемов, электрической (электрохимической?) теории и теории строения»*.

Молодые исследователи (оставленные при университете, лаборанты, магистранты) пользовались у Марковникова относительной самостоятельностью, так как он оставлял за ними решающее слово в выборе темы для научной работы. Такой подход к молодым научным работникам способствовал сохранению их творческой индивидуальности и сказался в большом числе оригинальных исследований, выполненных молодыми химиками и не всегда даже связанных непосредственно с тематикой работ самого профессора. Хорошей школой для молодых научных работников стали организованные впервые Марковниковым собеседования, устраивавшиеся на кафедре химии, очевидно, с конца 1870-х годов. Они проходили при его непосредственном личном участии. «Кто-либо из лаборантов или оставленных при университете молодых людей брал тему по указанию профессора или по собственному выбору из основных вопросов химии и излагал ее современное состояние, или излагалась историческая разработка какой-либо группы соединений и т. п. Затем, за стаканом чая, вопрос обсуждался всеми присутствующими. Беседы эти посещались также студентами высших курсов. Здесь,

* Обозрение преподавания на физико-математическом факультете Московского университета на осеннее полугодие 1887 г. по математическому отделению.

сообщались и новые результаты проводившихся в лаборатории исследований»*. Впоследствии роль такой школы стали играть собрания химиков при Обществе любителей естествознания, антропологии и этнографии, о чем будет сказано ниже.

С. С. Наметкин в следующих словах характеризует Марковникова как преподавателя: «Человек глубоко оригинальный, прекрасный администратор, требовательный и строгий, но справедливый к подчиненным, В. В. Марковников был прекрасным учителем и воспитателем молодого поколения»**.

Многие ученики Марковникова приобрели известность как преподаватели высших учебных заведений, как научные сотрудники исследовательских и промышленных лабораторий. И. А. Каблуков, М. И. Коновалов, Н. Я. Демьянов, Д. Н. Прянишников, А. Е. Чичибабин, А. А. Яковкин, Н. М. Кижнер — достаточно назвать имена только этих его учеников, чтобы говорить о Марковникове как о главе одной из крупнейших русских химических школ!

Деятельность Марковникова ни в Казани, ни в Москве не ограничивалась университетом. Он был одним из учредителей в 1868 г. Русского химического общества и вел деятельную агитацию за вступление в него среди казанских химиков. Особенно большую заботу Марковников проявлял, как видно из писем его к Бутлерову, о Журнале Общества: о том, чтобы он выходил своевременно и в должном объеме, чтобы в нем помещались извлечения из иностранных журналов, но чтобы, в то же время, русские химики печатали свои работы в первую очередь в своем журнале. «Скажите, пожалуйста, — писал он Бутлерову в 1874 г., — почему это все петербургские химики начали опять публиковать свои работы в иностранных журналах и даже раньше, чем на русском языке: к чему же существует наше общество и журнал? Я нахожу это совершенно бестактным, и, если так продолжится, то выйду из общества».

---

* В. В. Марковников, Очерк истории химии в Московском университете (Ломон. сб., М., 1901), стр. 147.

** С. С. Наметкин, Усп. химии, 1940, *9*, 716.

По инициативе Марковникова в 1884 г. при Отделении физических наук Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии была организована физико-химическая комиссия, заседания которой заменили собеседования в лаборатории, а в 1890 г. она была реорганизована в самостоятельное Отделение химии. С 1884 г. и почти непрерывно в течение 18 лет Марковников избирался его председателем. Это Отделение стало как бы московским филиалом Русского физико-химического общества и печатало свои протоколы в его журнале. «Первый председатель Отделения химии В. В. Марковников, пользовавшийся большим авторитетом и остававшийся до своей смерти признанным главой московских химиков, дал надлежащее направление деятельности нового Отделения, вдохнул в него жизнь и много содействовал его процветанию»*. За двадцать лет, с 1884 по 1904 год, состоялось свыше 100 заседаний, на которых самим Марковниковым было сделано 90 сообщений. На этих заседаниях были доложены первые работы Коновалова по нитрованию парафиновых углеводородов, работы Кижнера по изомеризации циклов, Зелинского по синтезу нафтенов, Демьянова, Каблукова и других московских химиков.

Крупной заслугой Отделения и в первую очередь самого Марковникова была организация празднования стопятидесятилетия Ломоносовской первой русской химической лаборатории и издание Ломоносовского сборника, содержащего ценнейшие материалы для истории химии в России, причем крупнейшей из работ, помещенных в сборнике, является принадлежащий Марковникову исторический очерк развития химии в Московском университете. Обращаясь к Д. И. Менделееву, Марковников писал по поводу идеи организовать чествование стопятидесятилетия Ломоносовской лаборатории: «Русские химики имеют право на устройство своего праздника. Ломоносов сеял на добрую почву, и нам есть чем похвалиться, несмотря на все наши русские неблагоприятные условия»**.

---

* В. С. Гулевич, Исторический очерк жизни Отделения химии Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, В сб. Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 323.

** Музей-архив Д. И. Менделеева (Ленинград), альбом 3, № 403.

Марковников был также одним из учредителей организованного в 1876 г. Московского отделения Русского технического общества и около десяти лет возглавлял в нем физико-химическую группу.

В 1882 г. в связи с Всероссийской выставкой в Москве Московским отделением по инициативе Марковникова издавалась специальная газета под его редакцией.

Под его руководством в Обществе проводится обсуждение вопроса о вывозе русской нефти за границу. Он тщательно изучает проблему очистки речных вод от фабричных отбросов и публикует в записках Общества большую статью на эту тему. В 1876 г. он выступает на заседании Общества по поводу подготовки дезинфекционных средств в военное время. Вообще вопросам санитарии Марковников в московский период своей деятельности уделял очень большое внимание. Во время войны с Турцией в 1877—1878 гг. он организует в Москве сбор дезинфекционных средств для армии; председательствует в Комиссии по составлению инструкции для дезинфекции госпиталей, санитарных поездов и полей сражения. Летом 1877 г. руководит дезинфекцией непосредственно на полях сражения Дунайской армии. В следующие месяцы проводит дезинфекцию вагонов и госпиталей вдоль железных дорог, соединяющих Москву с театрами военных действий. В 1879 г., в связи с угрозой появления чумы, пишет «Общедоступное практическое руководство к дезинфекции для частных лиц, врачей, учебных заведений, госпиталей, фабрик и железных дорог» и несколько статей на ту же тему. В последние годы жизни Марковников занялся вопросами предохранения дерева и, в частности, шпал от гниения и приступил на одной из подмосковных станций к широко задуманным опытам.

С 1881 г. Марковников начал большой цикл исследований южнорусских горьких соляных озер как с целью выяснить их геологическое происхождение и состав солей, так и с целью найти экономически выгодные пути для их эксплуатации. В речи «Страна соляных озер», произнесенной на приуроченном к выставке 1882 г. съезде Русского технического общества, Марковников говорил: «Чтобы

иметь возможность пользоваться дарами природы, требуется изучить ее всесторонне и, сверх того, нужно еще знать, как ими пользоваться и куда их применить», а «наши ученые направляют свою энергию иногда не в ту сторону, где бы она принесла более практическую пользу для страны». Большой интерес вызывали у Марковникова и кавказские источники минеральных вод, в частности источник Нарзана. Им были исследованы причины ухудшения вод этого источника и предложены меры по устранению ошибок, допущенных при его устройстве.

Вообще свои частые поездки по России и Западной Европе Марковников всегда связывал с изучением того или иного экономического или промышленного вопроса, проявляя в своих взглядах, подобно своему современнику Менделееву, широкий государственный подход.

По общественно-политическим взглядам Марковникова нельзя причислить к таким передовым ученым и общественным деятелям, каким, например, был К. А. Тимирязев. Тем не менее Марковников не строил себе никаких иллюзий относительно губительной антипатриотической политики царского правительства: «...у нас всегда так было,— писал он в своем дневнике*,— что начальство всякие убеждения, кроме своих, считало вредными, а теперь такой взгляд положен в основу правительственной системы. Таким образом из Петербургского университета выжили Менделеева и Сеченова, из Московского — Ковалевского». Такой же метод был

---

* В. В. Марковников, Записки, Русский архив, 1910, кн. 3, стр. 390. Марковников не раз выступал и открыто, в печати, вразрез с официальной политикой царского правительства. Так, в 1901 г., в начале международной интервенции в Китае, он писал в статье «Из Карлсбада о Китае»: «Можно смело сказать, что большинство русских считает совершенно несправедливым навязывать насильственно Китаю ту цивилизацию, которую несут туда европейские миссионеры и купцы. Каждое государство, а тем более то, которое имеет двухтысячелетнюю культуру, имеет право устраиваться и жить так, как оно хочет. Вот основная точка зрения, которую мы можем указать Европе по отношению к Китаю».

применен в 1893 г. и по отношению к самому Марковникову, когда он был отрешен от заведования им же выстроенной и, можно сказать, выстраданной лаборатории и выселен из казенной квартиры. «Мне говорят: «Убирайтесь вон! Вы не нужны!..» Обидно не за себя только, но за науку в России и за несчастных ее представителей, которых превращают в холопов», — писал он в том же дневнике.

После горьких раздумий Марковников все же остался в университете, и хотя преподавательская деятельность его сократилась, научная работа продолжалась не менее интенсивно.

В 1901 г. состоялось торжественное празднование сорокалетия научной и учебной деятельности Марковникова. Многочисленные приветственные телеграммы от крупнейших химиков, научных обществ и учебных заведений со всех концов земли стали приходить в его адрес. Тимирязев говорил в своей речи на торжественном собрании: «С вами свет и жизнь проникли в это мертвое царство... и Московский университет, благодаря вашему упорному, настойчивому труду, получил настоящую европейскую лабораторию... Ведь не случайность, что за одинаковый период времени до вас из этой лаборатории вышли *два* научных труда, а при вас почти *двести*... Вы можете с гордостью оглянуться на свое университетское прошлое. Ваш путь не всегда был усеян розами, попадались на нем и колючие тернии. Но вы могли сносить их уколы, черпая утешение в своей совести, в сознании, что осуществили не маловажный подвиг, собрав вокруг себя молодую химическую школу, положив основание новому центру живой научной деятельности»*.

Марковников умер 29 января/11 февраля 1904 г. «Недуг постепенно подкрадывался к В. В-чу, а он не переставал энергично работать, спеша закончить одну работу, чтобы начать другую», — вспоминает о последних годах его жизни И. А. Каблуков**.

---

* К. А. Тимирязев, ЖРХО, 1901, *33*, (2), 176.

** И. А. Каблуков, сб. Памяти Владимира Васильевича Марковникова, М., 1905, стр. 51.

II. В. В. МАРКОВНИКОВ И ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ*

Теоретические работы Марковникова в большинстве своем были задуманы в развитие идей, впервые высказанных основоположником теории химического строения Бутлеровым. В эту теорию Марковников смог внести много и своих оригинальных положений, потому что он всегда был убежден в необходимости ее дальнейшего развития и совершенствования и со здоровой критикой относился к теоретическим работам других химиков, в том числе и своего учителя. Марковников писал Бутлерову из Германии (28 сентября/10 октября 1866 г.): «Вы, конечно, преданы ей (теории химического строения. — *Авт.*) более безразлично, чем я, и хотя знаете круг ее приложения, но как-то оставляете без внимания или, лучше сказать, недостаточно обращаете внимания на те стороны нашей любезной химии, к⟨ото⟩рые или вовсе не укладываются в ее рамки, или поддаются этому с большей или меньшей натяжкой. Так мне кажется, по крайней мере, когда я соображаю наши частые разговоры об этом вопросе».

Работы Марковникова в области теории химического строения относились в основном к двум ее направлениям. Большой цикл исследований был посвящен вопросам *изомерии*. Эти исследования падают главным образом на шестидесятые и семидесятые годы. Крупнейшей работой в этом направлении является его магистерская диссертация, в которой проблема изомерии рассмотрена в историческом и теоретическом планах и приведены некоторые собственные исследования автора. Большое число работ Марковникова посвящено *взаимному влиянию атомов*. Эта проблема занимала его особенно сильно во второй половине шестидесятых и в первой половине семидесятых годов, а затем в последнее десятилетие его жизни, хотя по частным поводам он возвращался к той же теме и в другие годы, особенно в работах по химии алициклических соединений. Другие вопросы теории химического строения (природа непредельных и аро-

---

* Этот раздел написан Г. В. Быковым.

матических соединений, пространственное положение атомов и т. д.) затрагивались Марковниковым во многих статьях и выступлениях, хотя специально он ими не занимался. Эти высказывания Марковникова, однако, представляют большой интерес потому, что его смелые и оригинальные идеи, передовые для своего времени, во многом созвучны и нашим современным представлениям. Наконец, следует отметить, что Марковников был основоположником того направления в отечественной историографии химии, представители которого в основном правильно рисовали картину возникновения и развития теории химического строения, а также правильно подошли к оценке заслуг Бутлерова как ученого, которому принадлежит первенство в ее создании и огромная заслуга в ее первоначальной разработке.

Согласно основному положению теории химического строения Бутлерова химические свойства веществ определяются не только их составом, но также и химическим строением, откуда следует, что изомеры — вещества, обладающие одинаковым составом, но различными свойствами, — должны отличаться друг от друга своим химическим строением. Эту точку зрения, иллюстрировав ее многочисленными примерами и предварив критикой взглядов Кольбе и Кекуле, Бутлеров подробно развил в известной статье «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии» (1863).

На этой стадии развития учения об *изомерии* перед экспериментальным исследованием стояла со всей определенностью сформулированная Марковниковым * задача установления тождества или различия веществ одинакового состава, но различного происхождения. Синтез этих веществ, не оставляющий никакого сомнения в их строении, был одним из путей ее решения, тогда как следующей задачей было получение теоретически предсказанных «недостающих» изомеров и установление, какие из них не способны к существованию.

---

* В. В. Марковников, Z. f. Ch., 1864, 7, 68.

В этом направлении Марковников начинает работу со сравнительного изучения дибромгидрина глицерина и продукта присоединения брома к аллильному алкоголю. Тождество обоих веществ, по мнению Марковникова, весьма вероятно, и от окончательного вывода его удерживает лишь допускавшаяся им и Бутлеровым возможность «очень тонкой» изомерии, когда разница в химическом строении оказывает слишком незначительное влияние на свойства соединений, для того чтобы между ними можно было обнаружить какое-либо различие.

В начале 1865 г. появилось сообщение Марковникова об изученных им изомерных масляных кислотах. Эта работа была началом большого цикла его замечательных исследований в области изомерии. Марковников предпринял получение изомасляной («изобутириновой») кислоты для сравнения ее с масляной кислотой брожения. Синтез изомасляной кислоты, через цианистый изопропил, не оставлял сомнений в ее строении. Описывая свои опыты в магистерской диссертации, Марковников заключает: «Из этих результатов видно, что полученная мною изобутириновая кислота изомерна с бутириновой кислотой брожения, а не тождественна, как предполагает Эрленмейер... Изобутириновая кислота представляет *первый пример изомерии между одноосновными кислотами жирного ряда*» (стр. 119) * (курсив наш. — *Авт.*). В 1866 г. Марковников указывает также и на то, что кислота, незадолго до этого полученная Франкландом и Дуппа при действии иодистого метила на динатрийуксусную кислоту, должна быть, судя по способу образования, тождественна с изомасляной кислотой. Впоследствии им было также показано, что диметилщавелевая кислота Франкланда и Дуппа, бутилактиновая кислота Вюрца и ацетоновая кислота Штеделера тождественны с полученной им α-оксиизомасляной кислотой.

Работа Марковникова над масляными кислотами нашла продолжение в цикле исследований, посвященных пировинной и изомер-

---

* Здесь и далее ссылки на страницы настоящего тома даются в скобках непосредственно в тексте.

ным с нею двухосновным кислотам, причем им была с самого начала сформулирована задача разобраться в изомерии этой группы кислот. В этом цикле исследований, для того чтобы опровергнуть указания на существование большего числа изомеров, чем это предвидит теория химического строения, Марковникову пришлось повторять работы и указывать на ошибочность выводов других исследователей. Так, по поручению Марковникова студентом Лебедевым была получена и исследована обыкновенная пировинная кислота. Сам Марковников показал, что кислоты, синтезированные Диттмаром и Ребулем, тождественны с его «нормальной пировинной (глутаровой) кислотой». В заключительной статье, посвященной изомерии «пировинных» кислот, Марковников писал: «...настоящее исследование окончательно решает вопрос об изомерии кислот формулы $(C_3H_6)(CO_2H)_2$»*.

«Все эти работы имели существенное значение для уяснения химического строения исследованных изомеров и для самой структурной теории»,— говорил в 1882 г. Бутлеров, представляя Марковникова к избранию в члены-корреспонденты Академии Наук**.

Кроме изомерии масляных и «пировинных» кислот, Марковников исследовал изомерию еще одной группы кислот, где также были описаны изомеры, существование которых противоречило выводам теории химического строения. Это три «пиролимонные кислоты»—цитраконовая, итаконовая и мезаконовая,— строение которых, вместе с «оксипировинными» кислотами, заинтересовало Марковникова из-за их генетической связи с пировинной кислотой и ее изомерами. «С тех пор как принципы теории химического строения получили полное господство в современной химии,— писал Марковников***,— превращение трех изомерных пиролимонных кислот в одну и ту же пировинную кислоту, указанное Кекуле, являлось весьма загадочным, и самая изомерия кислот составляет одно из немногих исключений, потому что теоретиче-

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1876, *8*, 255.

** Архив АН, ф. 2, оп. 17, № 7, л. 150.

*** В. В. Марковников, ЖРХО, 1876, *8*, 275.

ски для пировинной кислоты $CH_3CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ возможны только две непредельные кислоты». Это чрезвычайно характерная для Марковникова постановка вопроса. Как и в других случаях, для устранения всякого сомнения, он проверяет и на этот раз подтверждает правильность чужих наблюдений. Работа Марковникова над этой группой кислот проводилась в тот период, когда гипотеза, предложенная Вант-Гоффом для объяснения изомерии фумаровой и малеиновой кислот, еще не была признана и не получила должного распространения. Очевидно, что без привлечения представлений о цис- и трансизомерии Марковников не мог найти правильного решения вопроса, и, действительно, он склоняется к мысли, что мезаконовая кислота является полимером цитраконовой.

Большое место в магистерской диссертации занимает изложение и критика взглядов на изомерию дуалистов, Кольбе, Эрленмейера, Вюрца, Кекуле. Всем этим воззрениям Марковников противопоставляет учение об изомерии Бутлерова. Однако иногда Марковников подвергает критике и высказывания своего учителя. В исторической части он не соглашается с оценкой Бутлеровым взглядов Кекуле, а в теоретической—считает недостаточными определения изомерии и метамерии, предложенные Бутлеровым во «Введении к полному изучению органической химии», и предлагает их уточнить (стр. 77 и сл.). В статье «К истории учения о химическом строении» Марковников дал еще более четкое определение этим двум понятиям (стр. 127—128). Эти уточненные определения изомерии и метамерии были приняты Бутлеровым (в немецком переводе «Введения»), Гейнцем и другими химиками. Хотя подразделение изомеров на две группы и не могло удержаться после того, как были открыты новые случаи изомерии, но понятие о метамерных соединениях сохранилось в употреблении еще до сих пор и прилагается к простым эфирам с различными радикалами, к первичным, вторичным и третичным аминам и тому подобным случаям, к которым оно и относилось по определению Бутлерова — Марковникова.

В 1867 г., при получении из масляных кислот их галоидопроизводных, служивших для дальнейшего превращения в оксимасляные кислоты, Марковникова особенно заинтересовал вопрос о направлении реакции галоидирования масляной кислоты, в частности вопрос о том, какие атомы водорода замещаются при действии на нее хлора и брома.

Таким образом у Марковникова совершился естественный переход от одного направления теории химического строения к другому, не менее важному,— к вопросам зависимости химических свойств органических соединений от их химического строения, к *взаимному влиянию атомов*.

Первые положения в этой области были высказаны Бутлеровым, который писал в 1864 г.: «химический характер каждого пая (атома.—*Авт.*), находящегося в сложной частице, и отношения его к реагентам в значительной степени условливаются натурой и распределением других паев, помещенных в той же частице, или, что все равно, составом и химическим строением сложного вещества. Вместе с тем, очевидно, химический характер самого вещества, так сказать, слагается из химических содержаний (т. е. поведения.—*Авт.*) его элементарных составных частей»*. Но в результате чего происходит изменение в химическом поведении одноименных атомов, когда они соединяются с различными элементами? На этот вопрос Бутлеров отвечал объяснением, что «каждый элемент обнаруживает определенное влияние на химическое содержание элементов, с ним соединенных, и — наоборот — сам подчиняется их влиянию»*. Отвечает он положительно и на вопрос: «подчиняются ли элементарные паи влиянию других элементарных паев, непосредственно не соединенных с ними, но находящихся в составе частицы?»**. Таким образом, химическое поведение отдельных атомов и всей молекулы в целом обусловливается, согласно учению Бутлерова, взаимным влиянием атомов. Химическую связь в те времена рассматривали

* А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 61.

** Там же, стр. 41.

как соединение («потребление», по выражению Бутлерова) двух единиц сродства, по одной от каждого атома. Бутлеров высказал предположение, что различие единиц сродства, а следовательно, если продолжить эту мысль, и различие междуатомных одноименных химических связей обусловливается влиянием, «которое оказывает на свойства одних единиц сродства натура паев, связывающих другие единицы»*. Подобное же, но еще более разработанное представление о внутримолекулярном проявлении взаимного влияния атомов можно найти и у Марковникова.

Марковников, например, пишет по поводу различия свойств четыреххлористого углерода и фосгена: «мы заключаем, что хлор изменился в своих свойствах потому, что изменилась та часть углеродного сродства, которую он насыщает» (стр. 202). Также при переходе от метана к хлороформу происходит изменение «характера сродства остальных трех единиц углеродного сродства» (стр. 215). Говоря о подвижности, более или менее легкой замещаемости, водорода в его соединениях, «следует не забывать, — пишет Марковников,— что подвижность обусловливается не водородом собственно, а по преимуществу свойствами той единицы сродства многоатомного элемента, с которой он связан» (стр. 322) и т. д.

Приведя в качестве примера окись углерода и соответствующие ей, но не способные к существованию при обычных условиях соединения «двухатомного» углерода с водородом и хлором, Марковников писал: «Свойства этих элементов (т. е. водорода и хлора.— *Авт.*) таковы, что, соединившись в известной пропорции с углеродом, они как бы придают остальному его сродству сильное стремление к дальнейшему соединению... Собственно, в приведенных примерах сродство, оставшееся свободным, изменяется только качественно... но в этом случае качественное изменение как бы совпадает с количественным» (стр. 70). Таким образом, само существование свободного сродства и вообще проявление той или иной валентности элементов он ставил в зависимость от взаимного влияния атомов.

---

* А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 75.

Приведенные высказывания Марковникова достаточно характеризуют ту мысль, которую он последовательно проводит в своих работах, что от взаимного влияния атомов качественно зависит характер их сродства, а следовательно, и индивидуальные особенности химических связей, образующихся при взаимном насыщении «единиц сродства».

Интересны соображения Марковникова о природе этого влияния: «Конечно, и влияние элементов есть не что иное, как один из видов проявления силы химического сродства... но это вовсе не то сродство, которое мы можем наблюдать при взаимнодействии свободных элементов» (стр. 202).

В этих представлениях Марковникова о внутреннем проявлении взаимного влияния атомов и его природе нет ничего, что́ бы, при соответствующем изменении понятия о единицах сродства, противоречило нашим современным взглядам*. Глубокое понимание

* В самом деле, еще во времена Бутлерова число единиц сродства атомов какого-либо элемента отождествлялось с его валентностью, а последняя, как известно ныне, равняется числу непарных или непрочно спаренных электронов в атомах. Таким образом, для элементов-органогенов в первую очередь, прежнее понятие о числе единиц сродства наполнилось новым содержанием и стало соответствовать понятию о числе валентных электронов. Типичное для органических соединений образование ковалентной связи с этой точки зрения действительно происходит в результате соединения (взаимного насыщения, потреблепия) двух единиц сродства, по одной от каждого атома, или, говоря современным языком, в результате образования электронной пары из электронов, принадлежащих различным атомам.

Само понятие о химическом сродстве как сродстве между атомами, в результате дальнейшего углубления наших знаний о строении вещества, перешло в понятие о сродстве между атомами и электронами. Во время реакции при образовании химической связи проявляется тот вид сродства, который в настоящее время носит название электроотрицательности — большей или меньшей склонности атомов к присоединению и отдаче электронов. В уже образовавшихся молекулах химическое сродство проявляется как бо́льшая или меньшая энергия притяжения атомами (точнее — атомными остовами) электронов химических связей. Взаимное влияние атомов и есть проявление *этого* вида химического сродства.

Согласно учению Бутлерова — Марковникова, так же как и согласно

сущности взаимного влияния атомов позволило Марковникову поставить перед химией того времени задачу, которая нисколько не потеряла своей актуальности и в наши дни: «Проследить те многоразличные изменения, которым подвергается под различными влияниями химическое сродство каждого элемента, и вывести определенные законы для этих изменений — вот та задача, которую, вместе с изучением строения, должна преследовать химия в настоящее время» (стр. 202).

Изменение химического сродства в результате взаимного влияния атомов внешне проявляется в свойствах молекул, в первую очередь — в различной реакционной способности органических соединений. Открытие закономерностей в области зависимости свойств органических молекул от их химического строения имело поэтому не только огромное практическое значение, но явилось также ценным вкладом в теоретическую химию.

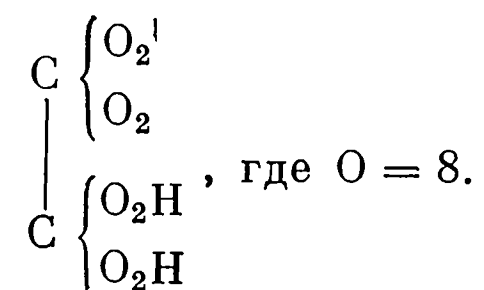
Первые обобщения в области зависимости реакционной способности органических молекул от их строения могли появиться лишь вместе с теорией химического строения в развитие ее основного положения*. Они были даны в заключительной главе бутлеровского

современным электронным представлениям, особенности химических связей зависят от взаимного влияния атомов. Однако если Бутлеров и Марковников не могли еще вскрыть физического смысла этой зависимости, то в настоящее время известно, что взаимным влиянием атомов обусловливается структура (например, поляризация) и свойства (например, поляризуемость) междуатомных электронных мостиков. Если Бутлеров и Марковников, впервые обратив внимание на различие одноименных связей в химических соединениях, объясняли его наведенным в результате взаимного влияния атомов различием в характере единиц сродства, образующих эти связи, то согласно современным представлениям атомные остовы, подвергаясь в зависимости от своего ядерно-электронного окружения в молекуле большей или меньшей деформации, могут быть различны для атомов одного и того же элемента, а следовательно и одноименные химические связи могут отличаться друг от друга по своей структуре и свойствам.

* Теория типов впервые выявила и выразила типическими формулами существование в органических веществах так называемых функциональных групп—

«Введения». Правда, большинство высказываний Бутлерова сделано в общей форме. Так, относительно замещения водорода галоидами,— чему Марковников впоследствии уделял особенно большое внимание,— Бутлеров писал: «Хотя общие заключения здесь еще и невозможны, но можно утверждать, что результаты охлорения и обромления находятся в правильной зависимости от химического расположения водородных паев, т. е. от того, какое именно изомерное видоизменение подвергается реакции»*. Однако у Бутлерова встречаются и более определенные заключения, например: «хлор хлорангидридов, принадлежащих нормальным алкоголям (эфильному, амильному)**, при нагревании с водою выменивается на водяной остаток весьма медленно и трудно, а хлорангидрид тримэфилкарбинола (третичного бутильного алкоголя), при тех же условиях, превращается в этот алкоголь легко и быстро»*. Об этих и других приведенных им в своем труде выводах Бутлеров писал в заключение: «Обобщения эти еще очень шатки и поверхностны, но, руководясь ими, уже нередко можно, с достаточной вероятностью, делать заключения о химическом строении вещества по его превращениям

гетероатомов (кислорода, серы, азота, фосфора, мышьяка), соединеных с одним или двумя атомами водорода, которые по своему характеру отличаются от атомов радикального водорода. Более глубоких обобщений не существовало. Так, не для всех химиков было очевидным, что кислотными свойствами обладают лишь соединения (жирного ряда), содержащие карбоксильную группу — COOH. Купер, например, считал возможной для щавелевой кислоты следующую формулу:



$$\begin{array}{l} C\begin{cases}O_2\\O_2\end{cases}\\ \ |\\ C\begin{cases}O_2H\\O_2H\end{cases}\end{array}, \text{ где } O = 8.$$

* А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 439.

** Хлорангидридами алкоголей Бутлеров называет хлоропроизводные, рассматривая их как продукты замещения в алкоголях гидроксильных групп на атомы хлора.

и, наоборот, предвидеть до некоторой степени свойства тела, имеющего определенное, известное химическое строение.— При большей разработке, такие обобщения, без сомнения, приобретут более твердые основания, более определенный вид и заслужат названия законов»*. И дальнейшая разработка обобщений, высказанных Бутлеровым, конкретизация и обоснование их, а также открытие новых, чрезвычайно важных, закономерностей выпали на долю его ученика и последователя — Марковникова.

При разбросанности в литературе и случайности относящихся сюда сведений, при отсутствии специально поставленных в этом отношении наблюдений, первоочередной задачей было обобщение уже имевшихся данных и переход вслед за тем к целеустремленной экспериментальной проверке открытых закономерностей. «Я поставил себе задачею,— писал Марковников в предисловии к докторской диссертации,— собрать по возможности эти отрывочные сведения по вопросу о взаимном влиянии атомов. Притом мною избрана была главным образом одна группа относящихся сюда химических реакций: влияние замещающих паев на ход дальнейшего замещения» (стр. 149—150). Мы увидим далее, что Марковников в действительности не ограничился этой группой реакций, а его выводы относятся также к реакциям расщепления и присоединения.

В статье «Об ацетоновой кислоте» Марковников впервые в очень ясной форме выдвигает одно из основных положений теории взаимного влияния атомов, играющее большую роль для реакций всех групп. Это положение говорит об ослаблении взаимного влияния атомов по мере их удаления друг от друга: «...чем длиннее цепь, образующая соединение, тем меньше становится взаимное влияние ее членов, зависящее от того, насколько они удалены друг от друга» (стр. 140).

К *реакциям замещения* относятся следующие положения, сформулированные Марковниковым:

1. «Если хлор замещает часть водорода, принадлежащего одному

* А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 441.

углеродному паю в составе углеводорода, то остальные эквиваленты (единицы сродства.—*Авт.*) того же углерода, связанные водородным сродством, получают особенное стремление вступить во взаимнодействие с хлором» (стр. 218).

2. «Замещению подвергаются всегда водородные паи, находящиеся под ближайшим влиянием кислорода» (стр. 223).

3. В кислотах «водород углеродного пая, связанного с окисленным углеродом, получает, преимущественно пред прочими водородами, способность замещаться галоидом» (стр. 225).

Эти частные закономерности, открытые Марковниковым, были обобщены им в следующем положении: «Если часть углеродного сродства, занятого водородом, вступает во взаимнодействие с другим элементом, преимущественно электроотрицательного характера, то остальное его сродство получает свойство еще легче взаимнодействовать, и притом не только в отношении элемента, заместившего уже водород, но и в отношении ко всем другим элементам. Если же за замещением всего водорода одного углеродного пая оно идет дальше, то из всех других паев углерода, находящегося в частице, замещению подвергается водород ближайшего углерода» (стр. 235).

4. «В предельных углеводородах водороды, принадлежащие углеродным паям, наиболее потратившим своего сродства на связь с другими углеродами, легче подвергаются замещению сравнительно с другими» (стр. 233). Это правило относится к замещению водорода как галоидами, так и кислородом в реакциях окисления.

Все эти закономерности получили подтверждение и применение в работах как самого Марковникова, так и других химиков, но последнее правило получило особенно важное значение при исследовании полиметиленовых углеводородов (нафтенов). Прямое подтверждение нашло оно в известных работах Коновалова по нитрованию углеводородов, который показал, что если в нитруемое соединение входят группы CH_3, CH_2 и CH, то сначала реагирует CH, затем CH_2 и, наконец, CH_3*. Коновалов пишет далее: «Я с удовольствием отмечаю,

* М. И. Коновалов, Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1893, стр. 165.

что правильности, вытекающие из моих наблюдений над действием азотной кислоты, очевидно, подтверждают то общее правило о замещении, которое так давно было высказано Вл. В. Марковниковым»*.

Сам Марковников мог сделать аналогичные выводы из своих работ по нитрованию нафтенов: «Во всех исследованных нами случаях при нитровании нафтенов, содержащих боковые цепи, наблюдалось то же подтверждение указанного мною раньше общего закона замещения, которое было замечено М. И. Коноваловым: всегда происходит замещение преимущественно третичного водорода, вторичных же нитропродуктов получается гораздо меньше, а первичных совсем не найдено»**. Эти выводы были подтверждены также и при хлорировании нафтенов***.

Реакции расщепления. В тесной связи с закономерностями замещения стоят правила окисления органических соединений с расщеплением углеродного скелета.

1. Для окисления α-оксиизомасляной кислоты и ее гомологов Марковников установил правило, согласно которому «результатом окисления должно быть распадение частицы в том месте, где, почти сполна, окисленный углерод карбоксила соединен с другим, сравнительно менее окисленным углеродным атомом, и в то же время дальнейшее окисление этого последнего»****. Это положение Марковников подтвердил экспериментально и распространил на α-оксикислоты нормального строения.

2. При изучении нафтенов особенно большое значение приобрело окисление их не хромовой смесью, широко употреблявшейся в 1860 и 1870-х годах в первых работах Марковникова, а азотной кислотой: «Я полагал,— писал он,— что в том месте гексаметиленовой цепи, где водород заместится группой нитро, при дальней-

* М. И. Коновалов, Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1893, стр. 168.

** В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 90—91.

*** В. В. Марковников, ЖРХО, 1899, *31*, 51.

**** В. В. Марковников, ЖРХО, 1870, *2*, 93—94.

шем действии HNO_3 произойдет разрыв с окислением разорвавшихся углеводородов в карбоксилы, т. е. должна образоваться адипиновая кислота. Это и подтвердилось»*.

Несколько положений было высказано Марковниковым по поводу другой группы реакций расщепления.

3. При отщеплении воды от алкоголей «с водяным остатком в виде воды уходит водород, принадлежащий не тому углеродному паю, с которым был связан гидроксил. То же правило применяется и к выделению галоидоводородных кислот из галоидных радикалов» (стр. 238). Этим положением опровергалось поддерживавшееся рядом химиков предположение, что в непредельных соединениях существуют атомы двухвалентного углерода.

4. Рассмотрев ряд примеров, Марковников уточняет приведенное правило: «водород этот, по всей вероятности, всегда принадлежит соседнему углероду» (стр. 239). Это положение, как будет показано ниже, сыграло большую роль в установлении правильного взгляда на природу непредельных соединений**.

5. «Если же частица одновременно содержит водяные остатки и галоиды, то опыт показывает, что водород выделяющейся галоидоводородной кислоты берется из водяного остатка» (стр. 247). Разумеется, это правило относится главным образом к случаям, когда гидроксил и галоид соединены с соседними углеродными атомами, причем Марковников оговаривает, что оно не относится к кислотам, содержащим «водяной остаток» в особых условиях — в карбоксиле.

Изучая реакции отщепления молекул галоидоводородных кислот от галоидопроизводных нафтенов, Марковников уже в последние

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1895, *27*, (2), 181.

** Однако при попытке ответить на вопрос — от какого же именно углерода в несимметрично построенной молекуле отщепляется водород? — Марковников приходит к ошибочному выводу, что «наименее гидрогенизированный углерод... наименее способен терять свой водород» (стр. 241). Это положение было исправлено А. М. Зайцевым, показавшим, что как раз наоборот — водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода.

годы пытался определить, какое влияние оказывает боковая цепь на место отщепления водорода, если галоид по отношению к ней находится в β-положении.

Для *реакций присоединения* Марковников открыл следующие закономерности:

1. «Галоид присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду, т. е. к такому, который наиболее подвержен влиянию других углеродных паев» (стр. 249). Это положение — известное «правило Марковникова» — относится к реакциям присоединения молекул галоидоводородных кислот к несимметрично построенным гомологам этилена.

2. О реакциях присоединения галоидоводородных кислот к соединениям, аналогичным и гомологичным хлористому винилу, Марковников говорит: «Согласно с общими законами влияния галоидов,... должно полагать, что галоид будет присоединяться к тому именно углероду, который уже соединен с галоидом» (стр. 254).

3. Относительно присоединения к непредельным соединениям хлорноватистой кислоты Марковников писал в 1876 г., что ряд фактов и соображений привел его «к убеждению, что *вообще* OH при низких температурах оказывает предпочтительное сродство наименее гидрогенизированному углероду» (стр. 298).

4. Как уже было сказано, Марковникова заинтересовало при изучении производных нафтенов проявление «более отдаленного влияния боковой цепи» в реакциях отщепления. Вместе с тем он пытался определить проявление этого влияния и в реакциях присоединения. Свои наблюдения Марковников подытожил в 1903 г.: «В простейшей форме шестичленного циклического углеводорода с одним замещающим радикалом влияние последнего выражается в том, что как при отщеплении водорода вместе с галоидом или группой, равнозначащей с галоидом, так и при соединении (с нафтиленами.—*Авт.*) веществ, содержащих подвижный водород (HBr, SO_4H_2 и др.), последний отнимается преимущественно от углерода или присоединяется преимущественно к углероду, находящемуся под более отдаленным влиянием боковой цепи. Рассматривая ту же ре-

акцию присоединения с другой стороны, со стороны порядка присоединения галоида или электроотрицательной группы, мы видим, что последние становятся к углероду, находящемуся под ближайшим влиянием боковой цепи. Тот же порядок отщепления и присоединения можно ожидать и для аналогичных веществ, содержащих другие циклы, кроме трех- и четырехчленных»*.

Реакции изомеризации. С учением об изомерии молекул тесно связано учение об их изомеризации. Как только сущность изомерии была объяснена с точки зрения теории химического строения и открылся путь для вывода теоретически возможного числа изомеров, Бутлеров высказал предположение, что «некоторые из изомеров на деле не существуют, что соответствующее им распределение паев не представляет случая прочного равновесия, и потому при условиях, которые должны были бы произвести их, будут получаться, вследствие перемещения паев, другие близкие к ним тела»**.

Марковниковым относительно явлений изомеризации также был высказан ряд оригинальных мыслей, оказавших большое влияние на современников. Ставя проявление определенной атомности (валентности) элементов в зависимость от взаимного влияния атомов в молекулах, он объяснил тем самым факт несуществования ряда соединений, формулы которых не противоречат теории атомности. «Это, повидимому загадочное, отсутствие подобного рода соединений с точки зрения взаимного влияния паев становится совершенно понятным» (стр. 203—204).

Марковников впервые проводит строгое разграничение между двумя видами изомеризации, идущими, говоря современным языком, по мономолекулярному и по бимолекулярному механизму. «Мне кажется,— пишет он в докторской диссертации,— все подобные превращения распадаются на две отдельные группы. Одна из них заключает в себе такие, которые происходят вследствие обменных разложений между элементами, находящимися в частице, и эти-то

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1903, *35*, 1016—1017.

** А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 43.

явления собственно и могут быть названы молекулярными превращениями. Другая же группа превращений есть не что иное, как результат двух последовательных реакций разложения и соединения» (стр. 256).

Истолкование реакций изомеризации, происходящих по бимолекулярному механизму, в духе Марковникова* получило затем широкое распространение. Сам он писал: «Между русскими химиками (подобное.—*Авт.*) истолкование этих случаев изомеризации сделалось вскоре весьма употребительным. Гораздо позднее его стали принимать и западные химики» (стр. 312). Из русских химиков сомнения по поводу справедливости такой трактовки реакций изомеризации высказывал А. П. Эльтеков**. Однако, как показали позднейшие исследования, можно говорить лишь об ограничении области ее приложения.

Реакциям изомеризации, протекающим по мономолекулярному механизму, Марковников дал следующее определение: «...все те случаи изомеризации, которые не составляют результат нескольких последовательных разложений и соединений, суть не что иное, как реакции двойного обмена, происходящего, так сказать, внутри самой частицы» (стр. 299).

Из многочисленных реакций изомеризации Марковникова заинтересовали реакции, подобные пинаколиновой перегруппировке, т. е. сопровождающиеся перемещением углеводородных радикалов. Относительно этих реакций Марковников писал: «Установив, как нам кажется, с достаточной основательностью факт перемещения

---

* Позднее о подобных реакциях он писал, что их не следовало бы вообще называть изомеризацией, «так как появление под конец изомера представляет явление как бы случайное, промежуточные же продукты суть обыкновенно вещества совершенно иного состава. В настоящем смысле изомеризацией следовало бы называть лишь такие превращения, которые совершаются под влиянием физических деятелей, без всякого участия других веществ» (стр. 312).

** А. П. Эльтеков, Материалы по вопросу о молекулярных перемещениях между углеводородами ряда этилена и между предельными спиртами, Харьков, 1884, стр. 109 и сл., 136.

углеродных радикалов внутри частицы, требуется еще указать, в каких случаях можно ожидать проявления подобных перемещений и найти обусловливающие их причины» (стр. 320).

В качестве ответа на этот вопрос Марковников формулирует следующее правило (аналогичное правилу 4-му, приведенному на стр. 745): «Как скоро большая часть углеродного сродства связана сродством других углеродов, то остаточное сродство получает наклонность к взаимодействию преимущественно с углеродом» (стр.323).

Марковников, однако, не абсолютизировал открытую им закономерность. В том же 1902 г. он отметил случай, противоречащий ей,— стремление гексафенилэтана к распаду с образованием производных трифенилметана: «...четвертая единица сродства С требует для удовлетворения своей химической жадности другого сродства, чем то, которое ей может представить С, связанный с тремя C_6H_5»*.

Вообще Марковников не считал свои правила чем-то безусловным. От него не могло ускользнуть, что иногда при изменении условий изменяется направление реакций. Так, он обращает внимание на тот факт, что при хлорировании хлористого бензила при высокой температуре хлор замещает водород в боковой цепи, а при низкой — в ядре и что второму направлению реакции благоприятствует добавление к раствору иода. «Итак, мы видим,— писал Марковников,— что различные физические и химические условия** могут давать различные направления реакции» (стр. 219). Поэтому Марковников считает нужным оговорить, что высказанное им правило относительно замещения водорода галоидами «имеет значение только для одинаковых или близких условий реакции» (стр. 219), что, «смотря по условиям, два вещества, вступая между собою в соединение, могут образовать различные изомерные тела» (стр. 295).

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1902, *34*, (2), 141.

** Под физическими условиями Марковников понимал в первую очередь температуру, при которой проводится реакция, под химическими — присутствие катализатора (например, иода, щелочи, бромного железа).

Говоря об успешности приложения выводов теории взаимного влияния атомов к реакциям изомеризации, Марковников так же делает оговорку: «Уклонения замечаются лишь там, где на направление реакции влияют частью химические, а в большинстве случаев физические условия, действия которых еще не изучены и остаются для нас совершенно темными» (стр. 312).

По поводу возражений против правила о замещении в углеводородах и тех фактов, которые якобы ему противоречат, Марковников замечает, что «при этом обыкновенно не обращают внимания на *условия* охлорения, окисления и т. п.»*. В 1893 г. по поводу работ В. Мейера с учениками над бромированием бромистого этила бромом в присутствии железа и над хлорированием с помощью пятихлористой сурьмы Марковников считает нужным заметить, что «результаты этих работ нимало не опровергают установленной им законности для последовательности замещения водорода галоидом... Законность эта относится к случаям замещения при непосредственном действии галоида на галоидо-замещенный углеводород... В. Мейер совершенно неправильно называет эти случаи обромления и охлорения *нормальными*. Нормальными следует считать случаи, когда галоид действует непосредственно на галоидное соединение»**.

Поэтому уже иногда в формулировку своих правил Марковников считает нужным внести указание на то, что они относятся к реакциям «при нормальных условиях» или «при низкой температуре». Считая, что время еще не настало для того, чтобы вывести «общий закон, который бы обнимал собою все возможные условия, могущие влиять на направление реакции» (стр. 295), он формулирует обобщение, касающееся влияния температурных условий на реакции присоединения: «...при температуре сравнительно низкой отрицательный элемент или группа присоединяется к наименее гидрогенизированному углероду или к углероду, связанному уже

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1873, *5*, 316.
** В. В. Марковников, ЖРХО, 1893, *25*, (2), 35.

с отрицательным элементом (группой), при температуре же более высокой присоединение происходит в обратном порядке» (стр. 295).

Все эти правила, говорящие о зависимости направления реакций от условий, в которых они проводятся, являются частными положениями *принципа химического равновесия*, сформулированного Марковниковым в следующих словах: «...существование частицы с известными в данный момент свойствами есть результат взаимного влияния ее атомов. При определенных условиях влияния эти должны уравновешиваться одинаковым образом, иначе мы не могли бы себе представить, почему при одних и тех же условиях частица является нам всегда с одними и теми же свойствами» (стр. 323). В протоколе заседания Отделения химии Русского физико-химического общества соответствующее высказывание Марковникова изложено в таких словах: «Взаимное влияние элементов химической частицы приводит к какому-либо химическому равновесию, выражающемуся в известном распределении сродств элементарных атомов частицы. Такое распределение отвечает определенным условиям, химическим и физическим. Поэтому Марковников предлагает ввести название *принцип химического равновесия*, понимая под этим всю совокупность влияний, как химических, так и физических»*.

Таким образом, принцип химического равновесия Марковникова устанавливает зависимость от физических и химических условий, в которых находится вещество, как внутримолекулярного взаимного влияния атомов, так и самого химического строения молекул. Колебаниями условий во время реакций Марковников объяснял, в соответствии с этим принципом, изменение в их направлении, появление параллельных реакций, образование побочных продуктов. В известных случаях отклонение условий от первоначальных в такой степени отражается на взаимном влиянии атомов в молекулах, что приводит к изменению их химического строения — к изомеризации соединения в другое, более устойчивое при новых условиях. Приме-

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1902, *34*, 839.

ром, указанным самим Марковниковым, может служить изомеризация изопропилэтилена в триметилэтилен, происходящая при высокой температуре. Следовательно, «такое физическое условие благоприятно для более устойчивого химического равновесия частицы амилена»*.

По мнению Марковникова, изучение вопросов, относящихся к применению принципа химического равновесия, «должно составлять ближайшую задачу современной химии»**.

Изомерией, взаимным влиянием атомов и зависимостью направления химических реакций от химического строения реагирующих веществ Марковников занимался специально. Однако его высказывания и по другим вопросам теории строения — строение непредельных (неароматических) и ароматических соединений, стереохимия — не только представляют большой исторический интерес, но и сохраняют значительную долю актуальности.

Строение непредельных и ароматических соединений. В 1860-х годах у химиков не было твердо установившегося мнения о природе непредельных соединений. Одни допускали в качестве объяснения существование двухвалентного углерода, другие придерживались гипотезы свободных единиц сродства (согласно которой, например, можно было писать формулу пропилена как CH_3CH_2CH'', так и $CH'_2CH_2CH'_2$), третьи — гипотезы кратных связей. Однако даже Эрленмейер, выдвинувший в 1865—1866 гг. гипотезу кратных связей на первый план, продолжал писать формулы с двухвалентным углеродом.

Состояние вопроса в 1870 г. можно охарактеризовать словами Бутлерова: «Учение о химическом строении предельных углеродистых соединений установилось... Между тем, понятия о химическом строении

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1902, *34*, 841.

** Там же, стр. 839.

непредельных органических веществ и даже простейших из них, углеводородов, остаются шаткими. Взгляды химиков на этот предмет еще разделены, и фактов вообще недостаточно для того, чтобы окончательно остановиться на том или другом воззрении»*.

Марковников, как и Бутлеров, одно время придерживался гипотезы свободных единиц сродства. Но он же в своей докторской диссертации дал решающий довод в пользу гипотезы кратных связей. Этим доводом было упомянутое выше (стр. 747) правило относительно отщепления элементов воды и галоидоводородных кислот от *соседних* атомов углерода в алкоголях, или, соответственно, галоидопроизводных. «Руководясь вышеизложенными принципами,— писал Марковников,— мы можем весьма часто определять формулу непредельных соединений, как скоро строение соответствующего ему предельного тела известно» (стр. 242). Как сам Марковников, так и другие химики** делали из этого правила вывод о существовании кратных связей. Однако кратные связи Марковников не рассматривал как сумму двух или трех простых связей. Он прямо замечает, что «выражения: *двойная* и *тройная связь*, получившие права гражданства у всех химиков, выбраны очень неудачно» (стр. 495). Марковников делал различие между «первичной» связью, с одной стороны, и «вторичной» и «третичной» связями — с другой. Например, в ацетилене «только первичная связь крепка, обе же другие легко разрываются, вследствие чего здесь можно присоединить 4 атома одноатомного элемента»***.

Первые возражения против предложенной Кекуле в 1865 г. гипотезы строения бензола были выдвинуты в конце 1860-х годов и сводились к указанию, вполне справедливому и с современной точки зрения, что число двузамещенных производных бензола,

* А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 244.

** См., например, А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 233.

*** Курс органической химии, читанный о<рдинарным> п<рофессором> В. В. Марковниковым в 1886/87 г., б. м., литогр., б. г., стр. 87.

отвечающее формуле с тремя двойными связями, меньше, чем это есть в действительности. Марковников был одним из тех химиков, кто выдвигал подобное возражение (стр. 237).

Позднее в лекционном курсе 1886/87 учебного года, используя формулу Кекуле, он считал необходимым предупредить слушателей: «...теория Кекуле очень проста и удобна; однако она не объясняет некоторых фактов и потому ее следует признавать не более как условно»*.

Марковников обращает внимание на то, что переход от соединений с одной двойной связью в шестичленном цикле к соединениям с двумя, а затем к ароматическим соединениям с тремя двойными связями в ядре должен был бы сопровождаться постепенным изменением свойств, чего в действительности не наблюдается: «Внутренний перелом, который в известной степени замечается при переходе от нафтиленов к терпенам (в последних он принимал циклогексадиеновое ядро. — *Авт.*), наблюдается в еще более резкой форме, когда мы обращаемся к переходу терпенов в бензолы... Несомненно, что столь сильное изменение свойств должно отразиться в той же степени на группировке атомов частицы...» (стр. 514 и 515).

Возвращаясь неоднократно к вопросу о строении бензола**, Марковников писал в 1898 году: «... калориметр нам показывает, что при предполагаемом переходе от бензола к дигидробензолу тратится гораздо больше энергии, чем при каждом из последующих переходов к C_6H_{12}***... Какой же вывод можем мы сделать? Первый и

---

* Производные бензола, или ароматические соединения. Курс органической химии, читанный ординарным профессором В. В. Марковниковым в 1886/87 г., б. м., литогр., б. г., стр. 4.

** Отвергая формулу Кекуле, Марковников склонен был принять, как более удовлетворительную, диагональную формулу Клауса с дополнительной гипотезой Байера, согласно которой диагональные связи отличаются от простой в том отношении, что «при разрыве одной пара-связи остальные две тотчас же переходят в обыкновенные двойные связи» (стр. 515).

*** Собственно только первая реакция — переход от бензола к дигидробен-

сам собою напрашивающийся будет тот, что формула бензола Кекуле, столь же мало отвечающая всем вытекающим из нее химическим следствиям, должна быть признана не удовлетворяющей строго научной точке зрения, хотя бы она и оставалась еще в употреблении вследствие привычки и удобства для объяснения очень многих явлений»*.

Стереохимия. В оценке актуальности изучения пространственного положения атомов Марковников в начале 1870-х годов разошелся с Бутлеровым, который и в последних своих работах оставлял этот вопрос в стороне.

В 1872 г., за два года до выступления Вант-Гоффа и Ле Беля с известными работами, положившими начало стереохимии, Марковников говорил: «... теория строения хочет только рассматривать, каким образом распределяется сила химического сродства между отдельными атомами частицы. Говоря о группировке атомов, она отнюдь не желает касаться вопросов об относительном положении атомов в пространстве, занимаемом частицею... Трудно, однако, себе представить, чтобы между химическим взаимнодействием и физическим положением атомов в частице не существовало прямых, определенных соотношений... Каковы эти соотношения, мы теперь сказать не можем; но это — один из ближайших очередных вопросов, который должен быть разрешен так или иначе. Отрекаться от него, как то делает теория строения, невозможно» (стр. 284). А в 1876 г., т. е. через два года после появления первых работ по стереохимии, Марковников обращал внимание химиков «на то, чтобы химическими формулами выражать относительное расстояние атомов в частице»**.

Об исторически закономерном появлении стереохимии Марковни-

золу — эндотермична, а две следующие — переход от дигидробензола к тетрагидробензолу и от последнего к гексагидробензолу — уже происходят с выделением тепла.

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 189; ср. также наст. том, стр. 816 и сл.

** В. В. Марковников, ЖРХО, 1876, *8*, (2), 344.

ков высказывается очень ясно: «Наука тогда нуждается в новых гипотезах, когда старые теории не в состоянии объяснить существующих явлений. Так случилось в последнее время с теорией строения, когда к прежде известным и ею не объясняемым изомерам прибавилось значительное число новых. Явилась стереохимическая гипотеза с малоудачным прибавлением в форме cis- и trans-изомерии. Несмотря на то, что новая теория далеко не вполне оправдывается фактами и требует дальнейшего развития, тем не менее она содержит в себе несомненные признаки истины, дающие ей право на существование: она предвидит новые явления и в известной сфере подтверждается опытом» (стр. 816). Подозрительное отношение Марковникова к представлению о цис- и транс-изомерии вызывалось тем, что, по его мнению, допуская геометрическую изомерию, нет оснований ограничиваться *лишь двумя* (цис и транс) пространственными положениями, а разрешение этого вопроса он считал делом будущего*.

Будучи одним из ближайших учеников, сотрудников и последователей Бутлерова, Марковников дает чрезвычайно много ценного материала для *историографии теории химического строения*, выступая в то же время и сам в качестве серьезного и объективного ее историка.

Магистерская диссертация Марковникова, как он сам пишет в предисловии, представляет собою очерк постепенного развития и настоящего состояния учения об изомерии. Особенно подробно и по первоисточникам прослежена новейшая (для того времени) история этого учения. Магистерская диссертация Марковникова может служить поучительным примером исторической разработки актуальной проблемы теоретической химии. Глава III его докторской диссертации посвящена целиком историческому анализу идеи взаимного влияния атомов. В других работах Марковников также не раз касается тех или иных вопросов истории теоретических представле-

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1899, *31*, 248—249.

ний о химическом строении. Но особенно важна и интересна в этом отношении его речь «Воспоминания и черты из жизни и деятельности А. М. Бутлерова». В этой речи было дано, как теперь уже подтверждено тщательным анализом исторических материалов, единственно правильное толкование основных положений в историографии теории химического строения (стр. 824—832).

Что явилось предпосылкой для возникновения теории химического строения? Как возникла теория химического строения? Как она развивалась? Какое значение она имела для органической химии в XIX столетии? Какова роль Бутлерова, Кекуле, Купера и других ученых в ее создании и развитии? — На все эти вопросы можно найти ответ у Марковникова.

Предпосылкой для создания теории химического строения было, по Марковникову, объяснение, данное Кекуле существованию органических соединений, содержащих большое скопление атомов углерода, водорода и других элементов. Согласно предположению этого ученого, при усложнении молекулы на один атом четырехатомного (четырехвалентного) углерода две единицы его сродства тратятся на взаимную связь углеродных атомов. Но дальше этого объяснения Кекуле не пошел, и вопрос о том, как распределяется внутри молекулы связь между атомами, оставлял без ответа (стр. 279), прилагая, например, прежние объяснения Берцелиуса для существования изомерных соединений (стр. 280). Между тем Бутлеров все более и более убеждался в недостаточности и односторонности взглядов своих современников, «и вот результатом его размышлений является новая теория» (стр. 827) — теория химического строения. Доклад Бутлерова «О химическом строении веществ» свидетельствует о том, что он был первым, кто наметил главные основания нового учения. В дальнейшем Бутлеров дает экспериментальные доказательства справедливости новой теории и неустанно ее пропагандирует, выступая с критикой непоследовательностей и ложных выводов других химиков. Его «Введение к полному изучению органической химии», изданное на русском и немецком языках, немало способствовало распространению и правильному пониманию нового учения.

Такова в общих чертах картина возникновения теории химического строения, которую рисует Марковников.

Еще в 1865 г. Марковников выступил против попытки Кекуле приписать себе заслугу создания теории химического строения (стр. 102 и сл., 109, 133). Он писал: «Обстоятельства сложились так, что мы не можем ожидать вполне беспристрастной оценки заслуг наших ученых со стороны Запада, в особенности если там приходится решать между своим соотечественником и русским. Справедливая оценка, к сожалению, может исходить только от нас» (стр. 826). Неоднократно и по различным поводам говорит Марковников о Бутлерове как о создателе теории химического строения (стр. 280, 648, 684).

Как на естественное и необходимое явление смотрел Марковников на дальнейшее развитие и совершенствование теории химического строения. В одних случаях это достигалось распространением ее принципов на новую группу фактов, как это было с созданием теории строения ароматических соединений (стр. 283), в других — развитием теории в новом направлении, как это было с созданием стереохимии (стр. 816). На этом, однако, развитие теории химического строения ни в коем случае не должно было остановиться: «...структурные идеи, очевидно, не могут удовлетворять нарождающимся требованиям; недостаточны также и стереохимические гипотезы, хотя несомненно, что теория строения и пространственные отношения атомов войдут как элементы в состав будущей химической теории», — писал Марковников (стр. 515—516) в начале 1890-х годов, как бы предвидя ее необычайное развитие и углубление в следующем столетии.

Значение работ Марковникова для развития теории химического строения, их историческую роль невозможно переоценить. Однако идеи Марковникова важны и интересны также и для нашего времени. Правила Марковникова и его глубокая трактовка зависимости между химическими свойствами соединений и их химическим строением

сохранили свое значение для современного химика-органика. Для теоретической химии представляет большой интерес истолкование Марковниковым сущности взаимного влияния атомов. Созвучны нашим представлениям идеи Марковникова о «первичных» и «вторичных» связях в молекулах непредельных соединений. Не потеряла своей актуальности критика формулы бензола Кекуле. Не меньшую актуальность имеет изложение Марковниковым истории возникновения и развития теории химического строения и борьба его за приоритет Бутлерова в создании этой теории. Невозможно указать какого-либо другого ученого прошлого столетия, работавшего в области теории химического строения после Бутлерова, чьи труды имели бы для современного химика большее значение, чем работы Марковникова.

III. О РАБОТАХ В. В. МАРКОВНИКОВА В ОБЛАСТИ ХИМИИ НЕФТИ И ХИМИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

После перехода Марковникова в Московский университет в тематике его научных исследований произошли коренные изменения: он перенес свои научные интересы в совершенно неизведанную в то время область и занялся исследованием кавказской нефти. Начало этих исследований относится к апрелю 1880 г. В дальнейшем это новое направление настолько увлекло Марковникова, что в течение почти 25 лет химия нефти, а затем и химия нафтенов — алициклических углеводородов — были в центре его научных интересов. Его ученики Коновалов, Кижнер, Демьянов и другие внесли существенный вклад в химию этих углеводородов.

Естественно задать себе вопрос: в каком состоянии эта область исследования находилась в начале восьмидесятых годов прошлого столетия? Следует вспомнить, что тогда еще не было ни бензинового двигателя, ни автомобилей, которые лишь к началу XX в. стали главными потребителями нефтяных продуктов. Основным продуктом,

* Этот раздел написан А. Ф. Платэ.

который в те годы получался из нефти, был осветительный керосин, хотя на рынке как в России, так и за границей, начиная с 1876 г., появились уже первые смазочные масла из русской нефти, обладавшие весьма ценными качествами. Легкие же погоны были обузой для промышленников, и, чтобы от них избавиться, поскольку они представляли собой опасность в пожарном отношении, в Баку их часто грузили на баржи, вывозили в открытое море и спускали в воду. Однако следует отметить, что в восьмидесятые годы прошлого столетия происходило бурное развитие русской промышленности, в том числе и весьма еще примитивной нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Мы должны вспомнить, что вопросами нефти занимался великий русский химик Менделеев, существенный вклад внесли и другие русские ученые. Нефтяная промышленность ставила перед учеными ряд задач, связанных с расширением и усовершенствованием производства, однако Марковников был весьма далек от того, чтобы преследовать в своих работах только утилитарные цели. Он считал, что прогресс в этой области возможен только на базе тщательных и глубоких экспериментальных исследований, неразрывно связанных с решением крупных теоретических вопросов. Одним из первых Марковников понял, насколько важно знать углеводородный состав нефти и насколько тесная зависимость существует между строением углеводородов, входящих в состав нефтяных погонов, и рациональными путями использования нефти.

Переход Марковникова к исследованию нефти был воспринят некоторыми его современниками как отход от науки в сторону чисто прикладных вопросов. Однако сам Марковников рассматривал свои новые задачи с совершенно иных позиций. Впоследствии он говорил: «Предположение..., что исследование начато с технической целью, было совершенно ошибочно, хотя я вовсе не нахожу что-либо позорное для русского профессора химии работать в прикладном направлении. Но моя работа должна была вестись на чисто научных основаниях» (стр. 710). Этими воззрениями Марковникова объясняется, почему в его работах по химии нефти оказались тесно свя-

занными вопросы теории и вопросы практики. «Никакое знание в стране не может прогрессировать,— говорил Марковников,— ... если не будет находить себе применения в жизни народа» (стр. 650).

Каковы были результаты, достигнутые Марковниковым и Оглоблиным в их первых работах по исследованию кавказской нефти? Это исследование было начато с изучения свойств сырой нефти и ее более тяжелых погонов (к исследованию газовой и бензиновой частей кавказской нефти Марковников перешел лишь впоследствии). В первой же работе были использованы как физические, так и химические методы исследования. Так, был изучен коэффициент теплового расширения нефти и было показано, что он понижается с повышением удельного веса нефти. Показатели преломления выделенных узких нафтеновых фракций были по просьбе Марковникова определены И. И. Канонниковым в Казани. Изучалось также вращение плоскости поляризации. Значительное внимание было уделено вопросам растворимости воды в нефти (иными словами, гигроскопичности нефти), а также растворимости нефти в воде, спирте, уксусной кислоте и эфире. Была изучена способность нефти растворять минеральные вещества, в частности соли нефтяных кислот и окислы металлов в присутствии содержавшихся в нефти кислородсодержащих соединений. Большое внимание было уделено вопросам растворимости в нефти газообразных углеводородов.

При перегонке нефтяных фракций Марковников обратил внимание на то, что бензол перегоняется совместно с другими углеводородами при температуре примерно на 20° ниже его температуры кипения, т. е. около 60°. Впоследствии действительно было показано, что ароматические углеводороды образуют азеотропные смеси с углеводородами других классов.

Марковниковым и Оглоблиным уже в первой работе был изучен элементарный состав нефти и отдельных ее погонов, содержание серы, зольность, способность к коксообразованию; были также определены кислотные компоненты нефти — вещества фенольного характера и нафтеновые кислоты. Далее были подробно рассмот-

рены свойства отдельных нефтяных погонов, полученных в результате длительной лабораторной разгонки значительных количеств нефти, при которой загрузка в медный куб была порядка 150 кг. Было изучено действие серной кислоты на отдельные погоны и выяснен механизм сернокислотной очистки керосина. Было показано, что серная кислота удаляет непредельные углеводороды, что при прочих равных условиях она преимущественно извлекает более тяжелые составные части, в результате чего плотность нефтяных погонов после сернокислотной очистки падает. В дальнейших работах Марковников показал, что при воздействии серной кислоты на непредельные углеводороды протекают следующие реакции: полимеризация, окисление, присоединение серной кислоты по двойной связи, в результате чего образуются полимеры и смолы, алкоголи, простые и сложные эфиры.

Естественно, что существенное значение при исследовании кавказской нефти имело выяснение химической природы тех углеводородов, которые входят в состав нефти. Марковников и Оглоблин впервые систематически изучили вопрос о нахождении в нефти ароматических углеводородов. Ими были найдены в кавказской (бакинской) нефти следующие ароматические углеводороды: бензол, толуол, *м*-ксилол, псевдокумол, мезитилен, диэтилбензол, дурол и многие другие углеводороды, в том числе гомологи нафталина и гидриндена. В 1939 г., т. е. спустя более чем 55 лет после опубликования этой работы, покойный академик С. С. Наметкин писал: «До сих пор данные этих исследователей являются основными в этой области»*. В дальнейшем Марковников уделил особое внимание вопросу о нахождении в бакинской, а также в грозненской нефтях бензола, причем им было показано, что во фракции грозненской нефти с температурой кипения до 105° содержится бензола 3,8%, т. е. примерно в шесть раз больше, чем в бакинской нефти. Это позволило Марковникову утверждать, что «такое содержание бензола дает возможность получать его нитропроизводные прямо из бензина

* С. С. Наметкин, Химия нефти, М.— Л., 1939, стр. 91.

после его тщательной фракционировки с колонными аппаратами» (стр. 427). Значительно позднее метод получения нитропроизводных ароматических углеводородов путем нитрования непосредственно нефтяных фракций получил промышленное применение.

Однако основные заслуги Марковникова в исследовании кавказской нефти относятся не столько к исследованию ароматических углеводородов, сколько к глубокому изучению нового класса углеводородов — циклоалканов, или полиметиленов, впервые обнаруженных в кавказской нефти Ф. Ф. Бейльштейном и А. А. Курбатовым и названных Марковниковым нафтенами. Бейльштейн и Курбатов приписывали найденным им предельным циклическим углеводородам строение гексагидроароматических углеводородов.

В своей первой основной работе Марковников и Оглоблин правильно указали, что «нет никаких данных, чтобы считать нафтены состоящими из одного ряда изомеров, подобно гомологам бензола. Может быть, мы имеем здесь смесь изомерных производных различных ядер» (стр. 414). А теперь мы знаем, что в нефти содержатся соединения как с шестичленными, так и с пятичленными циклами.

Марковников и Оглоблин выделяли узкие нефтяные фракции, обрабатывали их серной кислотой и считали, что имеют в своем распоряжении индивидуальные углеводороды, названные ими октанафтен, нонанафтен, деканафтен и т. д. На самом же деле, начиная с октанафтена, все высшие нафтены, выделенные ими и затем исследованные Марковниковым и его учениками, не были индивидуальными углеводородами, а представляли собой сложные смеси, весьма трудно разделимые и состоящие из циклогексановых, циклопентановых и даже некоторого количества парафиновых углеводородов. Установление индивидуального состава некоторых из этих узких фракций стало возможным только в результате применения к ним метода дегидрогенизационного катализа Зелинского, что было сделано в 20—30-х годах текущего столетия*.

* Так, Зелинский в 1923 г. показал, что препарат Марковникова октанафтен почти не содержит шестичленных циклов. Октанафтеновая же

В наши дни, с помощью, в частности, четкой ректификации и спектральных методов исследования, удается разбираться в природе столь сложных смесей, какими являются нефтяные погоны, да и то мы можем успешно решать эти задачи только в отношении бензиновых фракций, тогда как задача установления индивидуального состава лигроиновых и керосиновых фракций и в настоящее время остается пока еще не разрешимой, а ведь именно исследованию этих фракций и посвящена первая работа Марковникова и Оглоблина.

Марковников на основании критического рассмотрения собственного экспериментального материала и того скудного литературного материала, который имелся в его распоряжении, пришел к выводу, что и в других нефтях также содержатся нафтеновые углеводороды, которые, таким образом, не являются характерными только для кавказской нефти. При этом был сделан другой существенный вывод, неоднократно оспаривавшийся многими современниками Марковникова, но оказавшийся вполне правильным, — о том, что различные нефти весьма похожи по своему качественному составу и отличаются друг от друга лишь по количественному составу.

Марковникову принадлежит также одна из первых попыток хи-

фракция (Марковников полагал, что октанафтен представляет собой 1,3-диметилциклогексан), как оказалось, состоит примерно из 55% циклогексановых углеводородов, среди которых преобладает 1,3-диметилциклогексан, но с примесью 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов и из примерно 15% циклопентановых углеводородов. Остальное, повидимому, составляют парафины. Что касается нонанафтеновой фракции (нонанафтен был исследован Марковниковым и еще более подробно Коноваловым, которые считали его за 1,2,4-триметилциклогексан с небольшой примесью 1,3,5-триметилциклогексана и одного из нонанов), то, как показали Б. А. Казанский и М. И. Елисеева в 1936 г., она вообще содержит только 28% циклогексановых углеводородов, в состав которых действительно входит 1,2,4-триметилциклогексан, а также этилциклогексан. Однако основная масса нонанафтеновой фракции состоит из гомологов циклопентана и парафиновых углеводородов.

мической классификации нефтей. «...крайними типами, — писал в 1899 г. Марковников, — являются, с одной стороны, нефть американская (в то время была известна пенсильванская нефть.— *Авт.*), содержащая преимущественно параффины, а с другой — кавказская, состоящая главным образом из нафтенов и их продуктов уплотнения» (стр. 417). Далее Марковников рассматривал промежуточные типы нефти: приближающиеся более к американской нефти, например галицийская, и более близкие к кавказской — ганноверская и бирманская. Марковникову принадлежит также одна из первых правильных химических характеристик масляных фракций нефти: им было отмечено, что они состоят преимущественно из молекул конденсированных циклических углеводородов.

В дальнейшем Марковников продолжал исследование кавказской нефти и, в частности, впервые доказал химически присутствие в ней еще целого ряда углеводородов. Так, Марковниковым было обнаружено, что в бакинской нефти содержится сравнительно немного парафиновых углеводородов, причем главная их масса концентрируется в низкокипящих фракциях и содержание их падает по мере повышения температуры кипения. Если на присутствие *н*-пентана в кавказской нефти впервые указал Менделеев, то два остальных изомерных пентана — изопентан и неопентан — были обнаружены Марковниковым. На присутствие *н*-гексана в кавказской нефти также впервые указал Менделеев, а Марковников впервые выделил его из фракции, в которой он содержится вместе с метилциклопентаном. Он также выявил присутствие 2,2-диметилбутана (неогексана) во фракции, содержащей одновременно циклопентан, и присутствие 2,3-диметилбутана, причем получил химические производные этих изомерных гексанов. Что касается парафиновых углеводородов с семью атомами углерода, то Марковников показал, что если в кавказской нефти и содержится *н*-гептан, то в весьма небольших количествах; он нашел также впервые 2,2-диметилпентан и доказал его строение. Кроме того, в лаборатории Марковникова было обнаружено присутствие в нефти еще одного гептана—2,4-диметилпентана.

Переходя к циклическим углеводородам, следует отметить, что Марковников пытался найти в нефти простейший циклический углеводород с трехчленным циклом—циклопропан, однако безуспешно. Циклопентан был им впервые доказан химическим путем: превратив его через нитроциклопентан и аминоциклопентан в бензоиламиноциклопентан, Марковников нашел, что полученный препарат идентичен с препаратом, приготовленным из синтетического циклопентана. Дополнительным доказательством строения нефтяного циклопентана послужило получение при его окислении глутаровой кислоты. Как выяснил Марковников, циклопентан находится в нефтяной фракции совместно с 2,2-диметилбутаном, от которого перегонкой отделен быть не может.

Марковников доказал также присутствие в нефти метилциклопентана, получив его третичное нитросоединение, которое было превращено в соответствующий амин и ряд производных, идентичных с производными синтетического углеводорода. Метилциклопентан находится в нефтяной фракции совместно с *н*-гексаном; поскольку в нем имеется третичный атом водорода, метилциклопентан может быть введен в химические реакции, как показал Марковников, несмотря на присутствие в этом погоне в качестве примеси *н*-гексана.

После ряда безуспешных попыток Марковников нашел в нефти также и циклогексан, выделил с помощью вымораживания этот углеводород в чистом виде, получил ряд его химических производных и показал, что нефтяным циклогексаном можно с успехом пользоваться для проведения химических реакций, поскольку этим реакциям не мешает присутствующий в качестве примеси 2,2-диметилпентан.

Марковников также окончательно подтвердил наличие в кавказской нефти ближайшего гомолога циклогексана — метилциклогексана. Он также показал, что даже при низких температурах гомологи циклогексана остаются жидкими.

Марковникову (совместно с Васильевым) принадлежит одно из первых исследований по пиролизу нефтяных погонов, предварительно очищенных от ароматических углеводородов, с целью полу-

чения бензола и толуола. В 1893 г. в сообщении «О получении бензолов из кавказской нефти» Марковников писал о том, что выход нитробензола и нитротолуола составляет 13% от исходного сырья, или 50% от очищенных продуктов реакции.

Марковников исследовал также природу флуоресценции высших нефтяных фракций и показал, что она обусловлена наличием в них многоатомных фенолов и конденсированных ароматических углеводородов, таких, как антрацен, хризен и др.

Вначале Марковникова интересовала нефть, как таковая, но вскоре его интерес был целиком поглощен изучением нового класса углеводородов — нафтенов. Марковников впервые объединил в один обширный класс алициклических соединений ряд ранее известных, но, как тогда казалось, друг с другом ничем не связанных органических соединений, и занялся выяснением закономерностей, общих для этого класса веществ. Его большая работа «Нафтены и их производные в общей системе органических соединений» (1892 г.) является первой в истории химии классификацией алициклических соединений, выполненной с большим мастерством. При этом следует учесть, что строение многих моно- и бициклических соединений в то время еще только устанавливалось и многие бициклические системы, лежащие в основе таких распространенных соединений, как камфора или пинен, известны не были.

В связи с исследованиями циклических углеводородов необходимо отметить, что Марковникову принадлежит первый синтез циклического соединения, а именно синтез циклобутан-1,3-дикарбоновой кислоты, осуществленный им в 1879 г. совместно с Крестовниковым.

Как хорошо известно, в восьмидесятых годах среди химиков существовало предубеждение, что вообще циклы с числом атомов меньше пяти или больше шести не способны к существованию. Все попытки синтезировать такие циклы оказывались безуспешными, среди природных соединений они также обнаружены не были. Естест-

венно, что под это предубеждение были подведены и ошибочные теоретические основы. Таким образом, синтез циклобутан-1-3-дикарбоновой кислоты из двух молекул β-хлорпропионовой кислоты под действием алкоголята натрия произвел коренной переворот в этих воззрениях, что потребовало и внесения соответствующих добавлений и исправлений и в теорию.

Согласно теории напряжения Байера в ее первоначальном варианте, принималось, что все циклы, имеющие не только меньше, но и больше шести атомов углерода в кольце, должны быть напряжены, и поэтому огромное большинство химиков продолжало верить, что, например, семичленный цикл не может существовать. Несмотря на то, что семичленный циклический кетон — циклогептанон — был впервые получен еще в 1836 г., даже те немногие химики, которые первоначально приписывали ему правильное строение, впоследствии отказались от этой точки зрения, и лишь в результате исследований Марковникова, относящихся к началу девяностых годов, было убедительно доказано, что суберон (как назывался этот кетон) действительно имеет семичленное кольцо. Этим были заложены основы химии циклогептана. Марковниковым был разработан синтез суберона и, что особенно важно, впервые получен первый член этого ряда углеводородов — циклогептан и многочисленные его производные.

Марковников также первым осуществил в 1896 г. синтез восьмичленного цикла и получил циклооктанон (азелаон).

В связи с работой по синтезу циклогептана необходимо отметить, что Марковников детально исследовал переход от иодциклогептана к предельному углеводороду и убедительно показал, что при действии цинка и минеральной кислоты получается циклогептан, а при действии иодистоводородной кислоты происходит изомеризация семичленного цикла в шестичленный и вместо циклогептана образуется его изомер метициклогексан (1892 г.). Это наблюдение следует считать одним из первых относящихся к изомеризации циклических систем, и, таким образом, Марковников бесспорно является пионером в области изучения взаимных превращений циклов.

Следует отметить, что способ восстановления под действием иодистоводородной кислоты был основным способом получения циклических углеводородов из их производных и из ароматических углеводородов, поскольку применяемые широко в настоящее время для этой цели каталитические методы восстановления в то время известны не были. При действии иодистоводородной кислоты на ароматические углеводороды, как уже было сказано ранее, Ф. Р. Вреден впервые получил циклические предельные углеводороды. Тот факт, что при действии иодистоводородной кислоты происходит изомеризация циклов, не был известен, что привело к значительной путанице во многих работах русских и зарубежных химиков. Лишь после работы Марковникова по изомеризации семичленного цикла в шестичленный и работ Кижнера (выполненных в лаборатории Марковникова), приведших к заключению, что так называемый «гексагидробензол», получаемый восстановлением бензола иодистоводородной кислотой, которому первоначально приписывали строение шестичленного цикла, на самом деле представляет собой метилциклопентан лишь с примесью циклогексана,—только после этих работ химия циклопентановых и циклогексановых углеводородов стала развиваться по правильному пути.

Марковниковым было также показано, что изомеризация семичленного цикла в шестичленный происходит и при действии брома на циклогептан в присутствии бромистого алюминия, в результате чего образуется пентабромтолуол.

Изучение алициклических соединений, как таковых, смыкается у Марковникова с исследованиями в области химии нефти и даже с вопросами взаимного влияния атомов. В своих исследованиях Марковников ставил задачу комплексного использования нефтяных углеводородов, в частности путем получения различных их производных. Если в первом исследовании (совместно с Оглоблиным) Марковников широко применял серную кислоту, а также хлор и такие окислители, как перманганат и хромовая кислота, то в дальнейшем он широко использовал реакцию, открытую в его лаборатории Коноваловым, а именно нитрование разбавленной азотной

кислотой в запаянных трубках, а также действие концентрированной азотной кислоты и серно-азотной смеси. Марковников с помощью реакции Коновалова получил многочисленные первичные и вторичные нитросоединения как нафтеновых, так и парафиновых углеводородов. Поскольку углеводороды различного строения обладают различной реакционной способностью, действием азотной кислоты Марковникову во многих случаях удавалось отделять друг от друга такие углеводороды, которые нельзя было разделить перегонкой. Далее, путем разделения вторичных и третичных нитросоединений ему удавалось выделить индивидуальные продукты, которые в результате восстановления можно было превращать в аминосоединения. Исходя из нефтяных углеводородов, Марковников получал их хлористые, бромистые, иодистые и кислородные производные, а также непредельные циклические углеводороды, которые он исследовал с целью установления взаимного влияния атомов, точнее — закономерностей, относящихся к реакциям присоединения и отщепления элементов воды и галоидоводородной кислоты в циклических молекулах.

Одновременно им изучались реакции окисления как самих циклических углеводородов, так и циклических кетонов; в последних работах Марковникова прежде всего интересовал вопрос о том, в каком направлении происходит расщепление цикла в зависимости от относительного положения карбонильной группы и боковых цепей. Им было найдено, что циклическое строение не оказывает существенного влияния на реакцию окисления циклических кетонов по сравнению с окислением алифатических кетонов. Изучая окисление нафтенов, Марковников указывал, что природные нафтены, выделенные из нефти, могут служит удобным исходным сырьем для получения многих производных жирного ряда, в частности для приготовления двуосновных кислот. В настоящее время эти кислоты приобрели особое значение в качестве сырья для получения синтетического волокна, и, действительно, один из перспективных методов получения адипиновой кислоты состоит в окислении циклогексана.

Исследования, показавшие, что нафтеновые углеводороды легко окисляются, привели Марковникова к выводу о необходимости хранения нефти в закрытых резервуарах, а не в открытых, как это часто практиковалось в то время.

Характерной особенностью работ Марковникова в области химии углеводородов, относящихся к более позднему периоду, а именно к концу прошлого и началу нынешнего столетия, было то, что наряду с выделением из нефти узких погонов, содержащих преимущественно один какой-либо углеводород, и использованием этого нефтяного углеводорода для получения индивидуальных химических производных, Марковников одновременно проводил встречные синтезы этих же углеводородов из соединений известного строения. Так, например, метилциклопентан был получен Марковниковым пятью различными способами.

Уже в первом исследовании кавказской нефти Марковников и Оглоблин выделяли и изучали нефтяные кислоты. Для природных нафтеновых кислот, про которые Марковников правильно сказал, что они так относятся к нафтенам, как жирные кислоты относятся к парафинам, он получал многочисленные производные и соли различных металлов и изучал их свойства. Марковников неоднократно высказывался о необходимости практического применения нефтяных кислот, а также указывал на целесообразность использования кислых гудронов в качестве, например, суррогата природного асфальта.

Одновременно с изучением нефтяных кислот, выделенных из нефти, Марковников предпринял изучение синтетических нафтеновых кислот, производных циклогексана, путем восстановления натрием в высококипящем спирте бензойной кислоты и ее гомологов. Лишь значительно позднее было выяснено, в частности в результате применения Зелинским дегидрогенизационного катализа к углеводородам, полученным из природных нафтеновых кислот, что эти кислоты в основном являются производными не циклогексана, а циклопентана. Однако синтез Марковниковым алициклических карбоновых кислот, являющихся производными циклогексана, безусловно представляет и самостоятельный интерес.

Итоги своих многолетних исследований по химии нефти Марковников подвел в докладе «Химия русской нефти», написанном для Международного нефтяного конгресса в Париже (1900 г.). За эти работы ему была присуждена золотая медаль.

Работы Марковникова в области химии нефти и углеводородов не следует рассматривать оторванно от его работ по экономике нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, выступлений, связанных с пересмотром таможенных тарифов, и вообще многочисленных статей в газетах и журналах, посвященных вопросам химической промышленности.

Проводя исследование химического состава нефти, Марковников, помимо вопросов химии нефти, одновременно изучал состояние нефтяного вопроса, как имеющего громадное значение для экономики страны. В этой области он вскоре завоевал большой авторитет. Кроме статей по этим вопросам в периодической печати, он нередко выступал в различных заседаниях, комиссиях и на съездах нефтепромышленников, причем его мнение часто имело решающее значение. Марковников изучал также состояние нефтяной промышленности в зарубежных странах и своими знаниями во многом способствовал ее росту и развитию в России.

Марковников во многом способствовал правильной постановке дела добычи и переработки нефти. Так, он выступал за уничтожение системы откупов и за отмену акциза на нефтепродукты и принимал деятельное участие в разрешении вопроса о запрещении вывоза сырой нефти и ее дистиллатов за границу. В статье «Настоящее и будущее нефтяной промышленности в Австрии»* Марковников пишет: «В настоящей нашей заметке мы будем иметь в виду главным образом вывоз фабрикатов, а не сырой нефти, ибо и по настоящее время не находим оснований отказаться от прежде высказанного нами взгляда, что вывоз сырой нефти и так называемых дистиллатов принесет нам вред, а не пользу, хотя и даст, может быть, возможность нажиться нескольким лицам. При современном

---

* Бак. изв., № 8, 26 янв. 1884.

положении дела вывоз сырья и полусырья еще более разовьет нефтяную горячку и скорое расхищение, едва не даром, наших нефтяных богатств». В связи с этим Марковников широко пропагандировал необходимость переработки остатков после отгонки керосина на смазочные масла. Говоря о необходимости запрещения вывоза нефтяного сырья за границу и о переработке нефтяных остатков, он утверждал, что таким образом русская промышленность будет в состоянии конкурировать на европейских рынках с американской нефтью. Марковников возглавил комиссию, которая составила специальный доклад по этому вопросу министру финансов.

Марковников также активно выступал за необходимость широко и глубоко освещать в специальных органах печати основные экономические вопросы, связанные с развитием нефтяной промышленности*.

Для своей известной актовой речи в Московском университете в январе 1880 г. Марковников избрал тему «Современная химия и русская химическая промышленность». Эта речь и сейчас, почти через три четверти столетия, читается с захватывающим интересом. При всей своей занятости лабораторными и теоретическими работами Марковников на протяжении всей своей жизни глубоко интересовался вопросами экономики и промышленности. При этом он неизменно считал, что только в единении теории и практики — успех развития промышленности. «Химия,— говорил Марковников,— в своей экспериментальной части, предпочтительно пред всеми другими сходными с ней науками, дает возможность практике утилизировать ее выводы, но в то же время и сама в значительной степени может пользоваться материалом, доставляемым практикой» (стр. 651). В другом месте он говорил: «Высокий уровень развития химической промышленности возможен только при непременном условии ее тесного общения с наукой» (стр. 651).

Не только своей исследовательской работой, но и печатным сло-

* Бак. изв., № 72, 5 сент. 1885.

вом боролся Марковников за химизацию и прогресс наиболее ему близкой нефтяной промышленности. Он писал: «Легкие углеводороды: петролейный эфир, бензин и лигроин—и теперь уже получаются в значительных количествах на грозненских заводах и не находят применения» (стр. 426). «Наша нефтяная промышленность, несмотря на ее значительные размеры, с точки зрения химика, находится в самом примитивном состоянии, потому что она производит только природные продукты и деятельность заводов, перерабатывающих нефть, ограничивается лишь сортировкой ее составных частей посредством перегонки и очистки этих частей от ненужных или вредных примесей»*.

Марковников был горячим сторонником организации лабораторий на заводах и фабриках и пользовался всеми возможными случаями, чтобы пропагандировать эту идею. Он считал, что в промышленности должны работать химики широкого профиля, получившие хорошую теоретическую подготовку.

Одновременно Марковников боролся с засильем иностранных специалистов в современной ему русской промышленности. Характерны следующие его высказывания: «Иностранцы, управляющие нашими химическими заводами, и химики-колористы в большинстве случаев владеют весьма поверхностными научными познаниями, а наши студенты-химики остаются без работы. Такое положение дела совершенно ненормально и заслуживает серьезного внимания» (стр. 668).

Марковников считал, что Россия имеет все возможности для того, чтобы иметь химическую промышленность, которая не только обслуживала бы внутренний рынок, но и могла бы работать на экспорт.

Марковников говорил: «...настоящий по преимуществу земледельческий характер нашей производительности есть только известная историческая стадия нашего экономического развития. Оказывать предпочтительное внимание земледелию или иной какой-ли-

---

* В. В. Марковников, ЖРХО, 1898, *30*, 60.

бо отрасли промышленности, значит задерживать нормальное, равномерное развитие производительных сил страны и ставить их в неминуемую зависимость от других государств» (стр. 671).

Марковников остро переживал отсталость русской химической промышленности. Характерны следующие его слова, сказанные в 1880 г.: «Представим себе, что Россия вступила в войну со своими западными соседями. Привоз морской и сухопутный как сырых, так и обработанных химико-красильных продуктов совсем прекратится... Мы отказываемся изобразить ту картину бедствия, в которой очутится тогда вся наша промышленность» (стр. 669). Эти слова были сказаны в 1880 г., а в 1914 г., когда разразилась первая мировая война, Россия оказалась именно в таком положении, и в частности такие отрасли промышленности, как анилинокрасочная, фармацевтическая, которые в первую очередь и имел в виду Марковников, пришлось создавать по существу заново.

Марковников был горячим патриотом своей родины, русской науки. Он писал: «Химия, по общему признанию, принадлежит к числу тех наук, которым у нас особенно посчастливилось. Мы с гордостью можем поместить в числе первоклассных ученых и русские имена» (стр. 696).

Марковников считал, что «в России более, чем где-либо, требуется держать высоко, всем напоказ, знамя науки» (стр. 676), и посвятил свою жизнь этой благородной цели.



ПРИМЕЧАНИЯ

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Об изомерии органических соединений

[1] (к стр. 13). Настоящая работа была представлена Марковниковым в физико-математический факультет Казанского университета в качестве диссертации на степень магистра химии. В официальном отзыве Бутлеров писал: «Вопрос об изомерии принадлежит к числу тех, разрабатывая который поневоле приходится идти... очищая науку от произвольного и замыкаясь более и более в круг необходимых теоретических воззрений. Вот почему все, что относится к вопросу об изомерии и уяснению ее причин, не может считаться чуждым развитию науки вообще. Предмет (*«об изомерии органических соединений»*), выбранный г. *Марковниковым* для магистерской диссертации, является, таким образом, имеющим общехимическое значение. Разрешение предложенной себе автором задачи я нахожу удовлетворительным. Предпослав исторический обзор рассматриваемого вопроса, г. Марковников переходит к современному его состоянию. Говорить об изомерии, как справедливо замечает он (на стр. 1⟨стр. 13 наст. тома.— *Ред.*⟩) значит почти то же, что говорить о так называемой химической конституции сложных веществ. В самом деле, излагая учение об изомерии в его различных оттенках, г. *Марковникову* пришлось разобрать критически воззрения на конституцию, выраженные различными лицами, разрабатывавшими явления изомерии, и говорить о всех новейших теоретических воззрениях в химии. Труд его становится, таким образом, действительно способным уяснить эти воззрения тем, кто не следил за ними специально, а в то же время нельзя не согласиться, что воззрения эти «не составляют еще общего достояния всех химиков» (стр. 2 ⟨стр. 14 наст. тома.— *Ред.*⟩). В заключение г. *Марковников* излагает результаты собственных интересных исследований. Все сказанное заставляет меня признать труд г. *Марковникова* достойным степени магистра химии» (Изв. Каз. ун., 1865, *1*, 281).

Марковников защищал следующие положения:

«1. Не все многоатомные элементы способны образовать соединения, подобные углеродным по связи углеродного сродства между собою.

2. Современная теория атомности не дает настоящего основания для суждения об истинной конституции веществ.

3. Формулы строения делают излишними законы основности парных соединений (Basicitätsgesetze).

4. Вещества одинакового состава, обладающие различной круговой поляризацией,— настоящие химические изомеры.

5. Число паев кислорода в радикале кислоты не может служить мерою ее основности».

После защиты диссертации в физико-математическом факультете Совет Казанского университета 27 мая 1865 г. утвердил Марковникова в степени магистра химии.

[2] (к стр. 13). Термин «конституция» химических соединений в литературе времени написания магистерской диссертации Марковникова употреблялся в нескольких значениях. Кольбе, вслед за Берцелиусом, называл конституцией, химической конституцией, или рациональным составом (rationelle Zussammensetzung) радикалы (ближайшие составные части) и их взаимные отношения. Кекуле, подобно Жерару, понимал под конституцией пространственное положение атомов (Lagerung der Atome) в молекулах. Марковников и, значительно реже, Бутлеров употребляли этот термин как синоним выражения «химическое строение».

[3] (к стр. 17). Очевидно, имеется в виду французский химик Proust, фамилия которого обычно пишется по-русски Пруст или Пру.

[4] (к стр. 18). Основное значение в котором Бутлеров и Марковников употребляли слово «пай»,—это «атом» или «атомный вес», но иногда и в их работах можно встретить применение этого слова в более старых его значениях: «соединительный вес», «эквивалент» или, как в данном случае, «молекулярный вес».

[5] (к стр. 18). Марковников называет кермесом, повидимому, минерал кермезит.

[6] (к стр. 19). Ближайшие составные части — это радикалы.

[7] (к стр. 20). Здесь и далее сложными атомами названы молекулы, или, как обычно говорили Бутлеров и его ученики, «частицы».

[8] (к стр. 20). «Бутириновая кислота» — это масляная кислота, «цианокислый аммиак» — циановокислый аммоний. Название последнего вещества отражает влияние дуалистических взглядов на химическую номенклатуру. Согласно дуалистическим представлениям, соли являются продуктами соединения кислотного и основного окислов, которые и сохраняются в образовавшемся соединении в виде «ближайших составных частей». По такому же принципу на стр. 38 настоящего издания карбонат калия назван углекислым кали (а не калием), а в ряде других мест говорится о двухромокислом кали. Роль основного окисла в соединении могли играть аммиак и его аналоги.

[9] (к стр. 20). «Маслородный газ» — это этилен, а «параффином» назван его высший полимер.

[10] (к стр. 22). Перевод: «Об аллотропии простых тел как одной из причин изомерии их соединений».

[11] (к стр. 24). В цитированной выше статье соответствующего места нет. Цитата близка по содержанию к одному из абзацев учебника Берцелиуса (J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5-te Aufl., Bd. I, Dresden und Leipzig., 1843, S. 16).

[12] (к стр. 25). В середине XIX в. фамилия французского химика Gerhardt (эльзасца родом) писалась и произносилась русскими на немецкий лад «Гергардт», и лишь позднее установилось написание и произношение «Жерар».

[13] (к стр. 26). Выражениям «теплотный пай» у Марковникова и «пайная теплоемкость» у Бутлерова (Соч., II, стр. 83) соответствует современный термин «атомная теплоемкость».

[14] (к стр. 26). Не ясно, как получена эта цифра: $0{,}1557 \times 28 = 4{,}3596$, а не 2,358.

[15] (к стр. 29). Очевидно, имеется в виду фосфористый водород P_2H_4.

[16] (к стр. 31). «Алкогольными радикалами» назывались углеводородные радикалы C_nH_{2n+1}, соединенные в алкоголях с гидроксильной группой. Ниже будет идти речь о «водородистых радикалах», т. е. о продуктах соединения «алкогольных радикалов» с водородом. Поэтому этан называется у Марковникова «водородистым эфилом», пропан — «водородистым пропилом» и т. д.

[17] (к стр. 32). Под монадами подразумеваются здесь одновалентные (а в общем случае — нечетновалентные) атомы, число которых в органических соединениях, как установил Лоран, должно быть четным.

[18] (к стр. 34). Т. е. приверженцы теории типов.

[19] (к стр. 34). У Кекуле первая из приводимых формул написана так: $\begin{matrix} H \\ \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. \\ H \end{matrix} \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} \theta$.

Кекуле, как и большинство других химиков, до середины 60-х годов употреблял перечеркнутые знаки $\mathrm{C\!\!\!-} = 12$ и $\theta = 16$ для отличия их от знаков $C = 16$ и $O = 8$. Отсутствием перечеркнутых знаков, ограниченным употреблением фигурных скобок и штрихов, показывающих атомность элементов и радикалов, формулы, приводимые в диссертации Марковникова, отличаются от оригинальных формул Кекуле.

[20] (к стр. 38). См. прим. 8 к стр. 20.

[21] (к стр. 38). В приводимых далее формулах $C = 6$ и $O = 8$.

[22] (к стр. 39). В оригинальном издании диссертации Марковникова было ошибочно напечатано «соединении» вместо правильного «разложении».

[23] (к стр. 41). Окончание фразы переведено не совсем точно. Должно быть: «в исследовании сложных ближайших составных частей органических соединений (die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile)». Кроме того, в оригинале у Кольбе порядок этой и следующей фраз обратный.

[24] (к стр. 43). А. М. Бутлеров, Избр. работы, стр. 82; Соч., I,стр. 101.

[25] (к стр. 44). В начале 1850-х годов Кольбе развивал учение Берцелиуса о парных соединениях. Например, в своем учебнике (Lehrb., I, 21) Кольбе изображал уксусную кислоту формулой $HO.(C_2H_3)C_2,O_3$ ($C = 6$, $O = 8$). В этом соединении, по Кольбе, метил представляет собою радикал, в котором может происходить замещение водорода на хлор без существенного изменения химических свойств соединения. В паре с метилом находится углерод C_2 («карбонил», по терминологии Кольбе), который является точкой приложения сродства кислорода; при замене кислорода на хлор или водород происходит уже резкое изменение в свойствах. В этих взглядах Кольбе, безусловно, ценным было представление о различных функциях углеродных атомов. Несмотря на то, что теория парных радикалов была вскоре Кольбе оставлена и он перешел к своеобразной форме теории замещения — с органическими типами в основе, Бутлеров и Марковников, подчеркивая положительные стороны взглядов немецкого химика, ссылались обычно на его высказывания, связанные с теорией парных соединений.

[26] (к стр. 44). При изложении в дальнейшем взглядов Кольбе Марковников называет паями эквиваленты и употребляет знаки углерода и кислорода, соответствующие не атомным, а эквивалентным весам этих элементов: $C = 6$ и $O=8$.

[27] (к стр. 51). См. А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 127.

[28] (к стр. 51). Здесь Марковников сообщает о работах Бутлерова, которые еще не были закончены. Статья Бутлерова «О третичных алкоголях» (Соч., I, стр. 161), написанная несколько месяцев спустя, содержит сообщение о получении также еще одного третичного псевдоалкоголя — «пропилдиэфил-карбинола».

[29] (к стр. 53). «Группа перекиси водорода HO_2», учитывая, что $O = 8$, есть не что иное, как гидроксил.

[30] (к стр. 54). Это выражение, очевидно, означает: радикал R'' есть r или R'.

[31] (к стр. 54). Здесь мы встречаемся с хорошим примером той бессознательной модернизации в духе теории строения, которую допускали по отношению ко взглядам Кольбе Бутлеров и Марковников. Так, на указанной в сноске странице Кольбе говорит: «*Алкоголи* можно определить как оксигидраты парных карбонильных радикалов, имеющих в качестве пары (Paarling) по три атома положительных элементов, из которых два обязательно должны быть водоро-

дом». Например, этиловый алкоголь, которому Кольбе придавал формулу $HO.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$, есть оксигидрат, т. е. кислородо(О = 8)-гидратное(НО = 9) соединение карбонила (C_2), находящегося в паре с «атомом» метила (C_2H_3) и двумя атомами водорода. Ни о каких единицах сродства в теории парных соединений не было и речи. Более того, с точки зрения насыщения единиц сродства невозможно объяснить, какой химической связью вода (НО = 9) удерживается в молекулах, подобных этиловому алкоголю. На это обстоятельство указывали и Бутлеров (Соч., I, стр. 108 и сл.; II, стр. 60) и Марковников (см. далее наст. том, стр. 65).

[32] (к стр. 55). E. Frankland, Bull. Soc. chim., *1863*, 70. Франкланд разработал метод получения оксикислот действием цинкдиалкилов на средний эфир щавелевой кислоты. Начиная с формул Франкланда, Марковников снова на некоторое время переходит к знакам C = 12 и O = 16.

[33] (к стр. 55). А. М. Бутлеров. Соч., I, стр. 137. Там же Бутлеров сообщает об опытах, которые Марковников предпринял с целью получить это вещество.

[34] (к стр. 57). В оригинале ошибочно «органическом».

[35] (к стр. 58). Далее при обсуждении взглядов Кольбе Марковников, не оговаривая этого, снова переходит к знакам C = 6 и O = 8.

[36] (к стр. 58). Имеется в виду: *такого* толкования, как у Кольбе.

[37] (к стр. 59). В скобках указывается, что формула является двуобъемной, т. е. соответствует количеству вещества, занимающему вдвое больший объем, чем эквивалент кислорода O = 8. Наряду с такими формулами Кольбе, как показывает далее Марковников, принимал формулы, соответствующие количествам вещества, занимающим вчетверо больший объем, чем эквивалент кислорода. Лишь эти четырехобъемные формулы, в отличие от двуобъемных, отвечают действительным молекулярным весам химических соединений.

[38] (к стр. 59). Жерар (Гергардт) высказал предположение, что в хлористом железе и в хлорном железе находится *разное* железо, обладающее различным эквивалентом. В первом соединении железо, которое он назвал ferrum и обозначил Fe (или fe_{α}), имеет эквивалент в полтора раза больший, чем во втором, названном им ferricum и обозначенном fe (или fe_{β}). В этих рассуждениях Жерара чувствуется отголосок учения Берцелиуса об аллотропии элементов.

[39] (к стр. 59). В настоящее время принято писать «in statu nascen*di*», однако Бутлеров, Марковников и некоторые другие химики, например, авторы цитированной выше «Теоретической химии», писали «nascen*ti*».

[40] (к стр. 61). Слова «по отношению к 2H = 1» можно истолковать таким образом, что у Берцелиуса, при пересчете его атомных весов на O = 8 (вместо

$O = 100$), атомный вес водорода $H = 0{,}5$ и, следовательно, $2H = 1$, а отношение атомных весов $O : \underline{H} = 16$, т. е. вдвое больше, чем у Кольбе.

[41] (к стр. 61). Здесь и далее в этом абзаце Марковников снова применяет формулы с $C = 12$ и $O = 16$.

[42] (к стр. 65). Сам Марковников переводит эти слова (стр. 43) как «настоящие точки приложения силы химического сродства».

[43] (к стр. 66). Здесь и далее часто можно встретить выражение «распределение элементарных паев» в смысле «распределение сродства элементарных паев».

[44] (к стр. 67). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 125 и 127.

[45] (к стр. 68). Перевод: «...я полагаю, что это ⟨различие⟩ могло бы быть сведено к различию в силе сродства соответствующих эквивалентов углерода». Согласно Эрленмейеру, одинаковые в весовом отношении эквиваленты атомов углерода, кислорода и других многовалентных элементов обладают различной относительной величиной сродства. Эта точка зрения пояснялась следующим примером: «... 4 водородных соединения, которые существуют в болотном газе $\left\{\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ CH \end{matrix}\right.$, могут проявлять подобное же (но меньшее по степени) различие, как и четыре водородных соединения $\begin{matrix} FlH \\ ClH \\ BrH \\ JH \end{matrix}$ » (Z. f. Ch., 1864, 7, 7).

[46] (к стр. 68). Т. е. кислорода в угольной кислоте.

[47] (к стр. 68). Перевод: «если три атома водорода в метиле, как это кажется, не равнозначны между собою».

[48] (к стр. 69). Последнее предположение Кольбе уже в 1865 г. было экспериментально опровергнуто в лаборатории Казанского университета А. Н. Поповым, показавшим тождественность метиламилкетона, полученного, в одном случае, взаимодействием хлористого капроила с диметилцинком, а в другом — хлористого ацетила и диамилцинка (А. Н. Попов, По поводу сродства углеродного пая, Казань, 1865).

[49] (к стр. 70). В настоящее время, как известно, прямым соединением окиси углерода с водородом при соответствующих условиях можно получать формальдегид.

[50] (к стр. 73). Как писал впоследствии Бутлеров (Соч., I, стр. 226), его предположение, что полученный им полимер формальдегида представляет собою *ди*-оксиметилен, было основано на ошибочных экспериментальных данных. В действи-

тельности в его руках был полимер формальдегида более высокой степени уплотнения.

[51] (к стр. 75). Гейнц в качестве примера *абсолютной изомерии* указывает на «дигликоламидную» и «дигликоламиновую» кислоты, которые, по его мнению, при одинаковом числе одних и тех же атомов и радикалов отличаются лишь различным их положением (Ann., 1863, *128*, 147). Взгляды Гейнца Марковников рассматривает в следующей работе (стр. 126 и сл.).

[52] (к стр. 75). Кариус к случаям *химико-физической изомерии* относил изомерию предельных углеводородов, окиси этилена и ацетальдегида, хлористого этилена и хлористого этилидена, т. е. веществ, которые, по его мнению (Ann., 1864, *130*, 241), не будучи метамерами, проявляют различные свойства и обладают различным удельным объемом, потому что внутри своих молекул содержат одни и те же атомы и атомные группы на различном удалении друг от друга.

[53] (к стр. 76). См. А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 39—40. При цитировании Марковников изменил последовательность фраз: у Бутлерова сначала речь идет о метамерах, а затем об изомерах.

[54] (к стр. 76). У Бутлерова (Соч., II, стр. 40—41) это же место сформулировано так: «паи углерода одинаково непосредственно соединены один с другим, но есть основание думать, что паи водорода и хлора распределены здесь различно относительно паев углерода».

[55] (к стр. 79). Формулы этих кислот см. на стр. 129. О дальнейшем уточнении Марковниковым понятий изомерии и метамерии см. на стр. 127 и сл.

[56] (к стр. 80). В действительности число изомеров для формулы $C_7H_{15}OH$ равно 39.

[57] (к стр. 80). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 132 и сл.

[58] (к стр. 80). В оригинале страницы не указаны.

[59] (к стр. 81). В то время еще не было достаточного числа фактов, чтобы сделать вывод о невозможности существования соединений, содержащих несколько гидроксильных групп, соединенных с одним и тем же атомом углерода. Формулы пяти глицеринов были приведены Марковниковым в статье «О бромистом аллил-алкоголе и изомерии некоторых веществ пропильного ряда» (Z. f. Ch., 1864, *7*, 68).

[60] (к стр. 81). Здесь и далее Марковников, так же как и Бутлеров в те же годы, исходит еще из гипотезы свободных единиц сродства. Согласно этой гипотезе, как можно видеть из приведенных ниже формул, должно, например, существовать четыре пропилена. Впоследствии сам Марковников содействовал установлению правильного взгляда на строение непредельных соединений (см. далее, стр. 242 и сл., 269).

[61] (к стр. 84). Возможно, что к этой строке должны были быть приведены данные для иодистого пропила (т. к. 102,5°), а через одну строку ниже — для пропильного (а не для этильного) алкоголя (т. к. 97,4°).

[62] (к стр. 86). А. М. Б у т л е р о в, Соч., I, стр. 73, 158, 160.

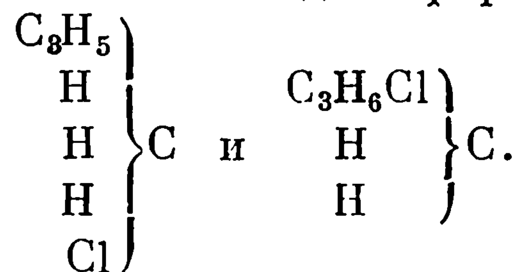
[63] (к стр. 86). Все эти наблюдения, противоречащие теории химического строения, оказались ошибочными.

[64] (к стр. 87). Ни Грис, ни Эрленмейер в дальнейшем не подтвердили это сообщение, ошибочность которого, с современной точки зрения, очевидна.

[65] (к стр. 88). В этой фразе слово «замещаться» употреблено в смысле «вступать в соединение с».

[66] (к стр. 89). А. М. Б у т л е р о в, Соч., I, стр. 136, прим.

[67] (к стр. 90). В оригинале эти две формулы написаны ошибочно



[68] (к стр. 91). Формулы Эрленмейера $\text{Є}_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}\Theta H$ для гликоколя и $\text{Є}_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H_2\\ \Theta H\end{matrix}\right\}NH_2$ для «гликоламида», однако, не являлись, строго говоря, формулами химического строения, так как опи должны были лишь показывать условным образом различие этих изомерных соединений.

[69] (к стр. 91). Перевод: «я считаю самым правильным при выдвижении гипотез сначала исследовать наиболее общий и далеко идущий случай, предоставив эксперименту установить истинную границу. Я считаю не невероятным, чтобы не сказать прямо вероятным, что предположение Кольбе, согласно которому различие по величине сродства имеется не между всеми эквивалентами одного атома углерода, а лишь между двумя их *парами*, найдет экспериментальное подтверждение».

[70] (к стр. 93). Перевод: (пять из них) «соединены непосредственно с углеродом, а шестая единица сродства, необходимая для полного насыщения C_2, доставляется кислородом. Но так как последний двуатомен, у него остается сродство, которое насыщается шестым атомом водорода. Таким образом, неделимый атом кислорода связывает здесь неполностью насыщенную группу C_2H_5 с шестым атомом водорода. Таков истинный смысл ⟨этой⟩ типической формулы».

[71] (к стр. 93). Перевод: «О некоторых вопросах химической философии».

[72] (к стр. 93). Перевод: «Здесь, как и везде, злоупотребление не исключает употребления, и конституционные формулы или, как их назвал г. Бутлеров, структурные формулы, с помощью которых стремятся выразить отношения, существующие между атомами и группами в химических соединениях, призваны оказать большие услуги в объяснении явлений изомерии».

[73] (к стр. 94). A. Wurtz, C. r., 1863, *56*, 1166. Слово «метамерия» отсутствует в оригинале и, наверное, вставлено Марковниковым.

[74] (к стр. 94). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 159.

[75] (к стр. 95). Эта теория Вюрца впоследствии под названием теории «...ангидратов» была подвергнута критике со стороны Бутлерова (Соч., I, стр. 199).

[76] (к стр. 96). А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 44.

[77] (к стр. 102). А. М. Бутлеров, Избр. работы, стр. 82; см. также Соч., I, стр. 109.

[78] (к стр. 105). Более точный перевод соответствующего места в учебнике Кекуле («in diesem Lehrbuch... die weniger weit-lösenden typischen Formeln vorzugsweise gebraucht sind»): «в этом учебнике... по преимуществу употреблялись менее развернутые типические формулы». Слово «(конституционные)» добавлено Марковниковым.

[79] (к стр. 105). Более точный перевод последних слов цитаты («ist eine Frage der Zweckmässigkeit, oder, wenn man will, eine Frage des Taktes»): «есть вопрос целесообразности или, если хотите, вопрос такта».

[80] (к стр. 107). Это не совсем так. На стр. 419 2-го выпуска 2-го тома учебника Кекуле формулы меконовой и других кислот сопоставляются с кратным типом водорода.

[81] (к стр. 108). В учебнике Кекуле на указанной странице дважды приведена следующая формула этилмочевины: $N_2.\text{ꞒƟ}.(\text{Ꞓ}_2H_5)H_3$.

[82] (к стр. 109). Кекуле (Ann., 1862, Supplbd. *2*, 114) полагал, что фумаровая кислота образуется при удалении двух атомов водорода, соединенных с одним а малеиновая — при удалении двух водородов, соединенных с другим из двух центральных атомов углерода в янтарной кислоте. Итаконовая, цитраконовая и мезаконовая кислоты образуются каждая, по его мнению, при удалении двух водородных атомов, соединенных с каким-либо одним из трех метиленовых углеродов в глутаровой («пировинной», по Кекуле) кислоте. Бутлеров подверг критике эти взгляды Кекуле в 1863 г. (Избр. работы, стр. 104—105; Соч., I, стр. 116).

[83] (к стр. 109). В действительности соответствующий раздел в учебнике Кекуле имеет заглавие «Betrachtungen über weiter-auflösende rationelle Formeln», т. е. «Рассуждения о более развернутых рациональных формулах».

[84] (к стр. 109). С подобной же критикой Кекуле Марковников выступил и в немецкой печати (см. далее, стр. 129 и сл.).

[85] (к стр. 113). Фузель — сивушное масло.

[86] (к стр. 114). Очевидно, что здесь и иногда далее, говоря об иодистом пропиле, Марковников имеет в виду иодистый *изо*пропил.

[87] (к стр. 116). Т. е. цианистого калия.

[88] (к стр. 118). Т. е. маслянокислый кальций.

[89] (к стр. 120). В более поздней работе (Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 502) Марков-

ников сообщил о получении из амилена путем, аналогичным получению изомасляной кислоты из пропилена, изокапроновой кислоты, которая, по его предположению, отличается как от капроновой кислоты из цианистого амила, так и от диэтилуксусной кислоты Франкланда и Дуппа.

[90] (к стр. 120). Очевидно, Марковников заимствовал приводимую формулу энантовой кислоты у Кольбе (Lehrb., I, S. 917), где она написана так: $HO.C_{14}H_{13}O_2$, а не из оригинальной работы Либиха и Пелуза (Ann., 1836, *19*, 249), которые нашли, что энантовая кислота состоит из 14 «атомов» углерода, 28 — водорода и 3 — кислорода.

[91] (к стр. 120). Работы Марковникова в области изомерии жирных кислот начались в 1864 г. О получении «изобутириновой» кислоты он сообщил впервые в заметке, датированной 11 января (н. ст.) 1865 г. (Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 107—110). Ход рассуждений его о возможности изомерии масляных кислот и соответствующих им алкоголей таков же, как и в магистерской диссертации. Марковников пишет, что когда он уже получил свои результаты, ему стало известно об опытах Эрленмейера (Z. f. Ch., 1864, *7*, 651), предпринятых в том же направлении и заставивших его (Марковникова) немедленно выступить с сообщением о своей работе. Он подчеркивает, что Эрленмейер пришел к ошибочному выводу о тождестве синтетической изомасляной кислоты с масляной кислотой брожения, что его собственные опыты идут дальше, чем опыты немецкого химика, и что поэтому он (Марковников) оставляет за собой право продолжать их.

В последующие годы исследования Марковникова по изомерии кислот велись еще более интенсивно и широко. В 1866 г. он опубликовал (Ann., 1866, *138*, 361) большую работу, датированную 11 марта 1866 г. и законченную в гейдельбергской лаборатории Эрленмейера. В ней он сообщает о проведенном им еще более подробном сравнительном исследовании производных масляной и изомасляной кислот: сравнение было распространено на соли калия, натрия, бария, магния, свинца, меди, одно- и двухвалентной ртути. Из соображений, новых по сравнению с высказанными в магистерской диссертации, следует отметить указание на возможность существования двух оксиизомасляных кислот. Через полгода Марковников сообщил (Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 503) о своих дальнейших исследованиях изомасляной кислоты, о приготовлении ее хлорангидрида и ангидрида и о том, что последний отличается от ангидрида масляной кислоты. При действии брома на изомасляную кислоту Марковников получил изобромомасляную кислоту, а из нее обработкой баритовой водой — оксиизомасляную кислоту, тождественную, как показали первые опыты, с диметилщавелевой кислотой Франкланда и Дуппа. Впоследствии Марковников сообщил в предварительной заметке (Z. f. Ch., 1867, [2], *3*, 434), а затем в специальной статье (см. стр. 135) о тождестве этой кислоты также и с ацетоновой кислотой Штеделера. Таким образом, Марковников показал тождество ряда кислот, которые раньше, вопреки следствиям из теории химического строения, считались изомерными.

[92] (к стр. 122). Краткое сообщение, излагающее экспериментальную часть этой работы, появилось в Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 554.

[93] (к стр. 123). Последняя формула в оригинале ошибочно напечатана так: $CHCH_3CH_3$.

[94] (к стр. 123). См. прим. 60 к стр. 81.

К истории учения о химическом строении

[1] (к стр. 125). Статья Марковникова распадается на две части. В первой он полемизирует с Гейнцем, выступая против подмены бутлеровского понятия о химическом строении понятием о расположении атомов в пространстве, и дает свое определение понятий изомерии и метамерии, принятое затем Бутлеровым. Во второй части Марковников резко обличает Кекуле, пытавшегося создать впечатление, что будто бы с 1859 г., когда начал выходить его учебник, он постоянно и последовательно проводил идеи теории химического строения, и приписывавшего тем самым себе честь создания этой теории. В большой степени эта вторая часть статьи Марковникова является переводом соответствующих разделов магистерской диссертации (ср. стр. 102 и сл.). Статья была первоначально послана в Annalen der Chemie und Pharmacie, но там ее отказались напечатать под тем предлогом, что она «чисто теоретическая» (Н. М. К и ж н е р, Ломон. сб., М., 1901, стр. 128). Когда ее получил Бейльштейн, один из редакторов журнала Zeitschrift für Chemie, он написал Бутлерову: «Я прочел статью г. Марковникова и нахожу, что в ней очень много верного, но так как она не содержит новых ⟨!⟩ точек зрения, она была бы во всяком случае против тенденции нашего журнала. Но поскольку Вы, конечно, интересуетесь статьей и Марковников отмечает очень много правильного, а я придерживаюсь взгляда, что хорошо, когда людям, наконец, высказывают всю правду, то статья будет напечатана» (Архив АН СССР, ф. 22, оп. 2, № 17. Письмо Бейльштейна — Бутлерову на немецком языке от 20/8 февраля 1865 г.). При подготовке статьи к печати Бейльштейн настолько злоупотребил редакторской правкой, что ему, по его собственным словам, пришлось извиняться перед Марковниковым за «нелепую корректуру». После появления этой статьи она получила шумную известность за границей, но сам Кекуле предпочел прямо Марковникову не отвечать.

[2] (к стр. 125). О причинах недостаточно оправданного сближения взглядов Кольбе и Бутлерова, которое допускал Марковников, см. прим. 25 к стр. 44 и прим. 31 к стр. 54.

[3] (к стр. 126). А. М. Б у т л е р о в, Соч., I, стр. 72.

[4] (к стр. 126). Гейнц писал (Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 409), что «можно создать себе общее представление о химическом строении, не принимая во внимание атомность, что последняя, следовательно, если речь идет о возможно более общем

определении понятия о химическом строении, должна быть полностью оставлена в стороне».

[5] (к стр. 127). W. Heintz, Ann., 1864, *132*, 22. Курсив в цитатах принадлежит Марковникову.

[6] (к стр. 127). О понятиях абсолютной и химико-физической изомерии см. прим. 51 и 52 к стр. 75.

[7] (к стр. 127). Под влиянием критики Марковникова (стр. 76 и сл.) Бутлеров изменил первоначально данное им определение понятий изомерии и метамерии (см. Соч., II, стр. 246, прим.), а в немецком переводе «Введения к полному изучению органической химии» (там же, стр. 467) он принял, с ссылкой на Марковникова, его новое, еще более четкое, определение, данное в настоящей статье.

[8] (к стр. 129). О дигликоламиновой кислоте Бутлеров писал (Соч., II, стр. 368): «Кислота эта будет представлять первичное аммиакальное производное одной из дигликоловых кислот», т. е. имеет строение: $NH_2.CO.CH_2.O.CH_2$ CO.OH или $NH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CO.OH$. Дигликоламидная кислота является иминодиуксусной кислотой $HN(CH_2COOH)_2$.

[9] (к стр. 129). «Этилгликоламид» — это $OH.CH_2.CO.NH.C_2H_5$, а «этилгликокол» — $C_2H_5.NH.CH_2.CO.OH$.

[10] (к стр. 129). Гейнц писал в ответ Марковникову (Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 411): «Не могу не высказать моих сожалений в том, что я... совершенно ошибочно понят Марковниковым. Если я там, где речь идет о приоритете, говорю, что заслуга Бутлерова заключается во введении им выражения «химическое строение» и т. д., то все же едва ли из этого можно заключить, что я не признаю за Бутлеровым никакой другой заслуги, кроме названной. Наоборот, я испытываю великое уважение к его исследовательскому таланту и достижениям».

[11] (к стр. 130). А. М. Бутлеров, Избр. работы, стр. 82; см. также Соч., I, стр. 101.

[12] (к стр. 130). Этот выпуск вышел в 1864 г.

[13] (к стр. 131). Кекуле считал карбопирроловую (пиррол-α-карбоновую) кислоту аминопроизводным пирослизевой кислоты, а последней он произвольно придавал графическую формулу, в которой связи между атомами распределялись следующим образом: HO.CH : C : C : CH.CO.OH; другая формула для той же кислоты дана Кекуле, исходя из допущения свободных единиц сродства: HO.CH.C:C.CH.CO.OH (Lehrb., II, S. 411).

[14] (к стр. 132). А. М. Бутлеров, Избр. работы, стр. 87; Соч., I, стр. 103.

[15] (к стр. 132). Эта формула не соответствует также приведенным в прим. 13 к стр. 131 формулам Кекуле, поскольку в ней один углеродный атом соединен с остальными посредством кислорода.

[16] (к стр. 133). В оригинале ошибочно в кавычки заключена лишь первая фраза, хотя вторая также принадлежит Кекуле.

Об ацетоновой кислоте

[1] (к стр. 135). Настоящая статья посвящена изомерии и взаимному влиянию атомов. Сначала приводятся результаты сравнительного исследования оксиизомасляной и ацетоновой кислот, свидетельствующие о их тождестве, а эти исследования, в частности вопрос о месте, занимаемом бромом при бромировании изомасляной кислоты, естественно приводят автора к проблеме взаимного влияния атомов.

Марковников закончил свою статью в Германии во время пребывания в лаборатории Кольбе и передал ее немецкому химику перед отсылкой в журнал. Об этом Марковников писал Бутлерову 21 июня (н. ст.) 1867 г.: «Я посылаю свою работу с ацетоновой кислотой в Annalen собственно потому, чтобы при сем удобном случае высказать некоторые соображения относительного взаимного влияния элементарных паев в соединениях на их химический характер. Пришлось опять несколько напасть на Кекуле за высказанный им взгляд на порядок замещения водорода в бензоле хлором. Статья больше недели лежит у Кольбе, который взялся выправить ее относительно языка и все говорит, что некогда». 7 апреля (н. ст.) Марковников пишет из Казани Бутлерову в Германию: «Узнайте от Коппа (редактор Annalen.— *Ред.*), получил ли он от Кольбе мою статью об ацетоновой кислоте. Ту, которую Вы читали в Лейпциге. Это для меня очень важно». Кольбе продержал статью свыше десяти месяцев. В специальном примечании к статье Марковникова он высказывает по этому поводу свои сожаления и ссылается на какие-то «особые обстоятельства», помешавшие ему отправить статью своевременно.

Через тридцать лет, в октябре 1898 г., Марковников на обложке отдельного оттиска этой статьи сделал заметки, относящиеся к ее истории и впоследствии опубликованные Каблуковым (ЖРХО, 1905, *37*, 270).

«В статье об ацетоновой кислоте впервые было дано объяснение реакции синтеза оксикислот, очевидно применимое и к синтезу из алдегидов. Я тогда предполагал провести эту реакцию по другим примерам, но был увлечен другими работами, долженствовавшими доказать мои взгляды на порядок замещения, что̂ находил более настоятельно необходимым и важным для науки. В этой же статье изложены в кратких чертах мои взгляды, подробнее выясненные в моей докторской диссертации «О взаимном влиянии атомов и пр.». Вытекающие из них законности, управляющие многими важными реакциями, были тогда совершенной новостью или даже стояли в противоречии с весьма авторитетными мнениями (Кекуле). Естественно, что мои взгляды, как молодого химика и притом русского, оставлены были без внимания и хотя впоследствии они подтвердились и были приняты всеми, но имя первого автора забылось. Все принимают, например, что в кислотах замещается водород, ближайший к карбоксилу, но никто не упоминает, что эта законность указана мною. До какой степени еще и ныне у некоторых выдающихся химиков не вполне ясны представления о взаимном

влиянии атомов, доказывают недавно появлявшиеся работы В. Мейера о порядке замещения водородов в моногалоидных углеводородах.

В то время понятия о влиянии были так слабы, что однажды Гребе, с которым я работал вместе у Байера в 1866 г., спрашивал меня: почему хлор в хлористом ацетиле содержится иначе, чем в хлористом этиле. Шорлеммер в 1867 г. уверял меня, что при охлорении парафинов он получит хлориды нормальных алкоголей, я же утверждал, что у него будет смесь, с *преимущественным* содержанием вторичных хлоридов. Последнее и до сих пор не выяснено, хотя вторичные хлориды получились.

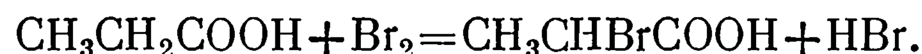
Известные правильности в известных реакциях теперь признаются. Но они не обобщены общим законом, и я не знаю ни одного руководства, в котором излагались бы общие основания этих законностей. Они приводятся обыкновенно лишь как результат эмпирических наблюдений. Я в своем курсе лекций всегда излагал общий принцип прежде, чем приступал к частному описанию, где примерами только подтверждалось общее положение».

[2] (к стр. 137). G. Städeler., Ann., 1859, *111*, 321.

[3] (к стр. 138). «Одноаффинный» — то же, что и «одноатомный», или «одновалентный». Термин предложен Эрленмейером (Z. f. Ch., 1862, *5*, 85), который произвел его от слова «Affinität» — «сродство». Поэтому «одноаффинный атом» означает буквально «атом, обладающий одной единицей сродства».

[4] (к стр. 140). Т. е. в этане.

[5] (к стр. 143). Как следует из текста, вместо этого уравнения или, по крайней мере, до него должно было бы быть другое уравнение:



$$CH_3CH_2COOH + Br_2 = CH_3CHBrCOOH + HBr.$$

[6] (к стр. 143). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 191; II, стр. 503.

[7] (к стр. 145). Выделения курсивом и знак вопроса в скобках принадлежат Марковникову. Более пространную выдержку из соответствующего места учебника Кекуле он дает в докторской диссертации (наст. том, стр. 212—213). Перевод Марковникова и перевод в настоящем томе стилистически, конечно, несколько отличаются друг от друга.

[8] (к стр. 145). A. Baeyer, Ann., 1867, Supplbd. *5*, 85.

Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях.

[1] (к стр. 147). Настоящая работа была представлена Марковниковым в Казанский университет в качестве диссертации на степень доктора химии. Защита состоялась 27 апреля 1869 г. Официальными оппонентами были А. М. Бутлеров, находившийся в то время в Казани, и доцент А. М. Зайцев. Марковниковым защищались следующие положения:

«1) Нормальные гомологи эфильного алкоголя, выделяя частицу воды, не могут переходить в нормальные гомологи эфилена (nCH_2).

2) Все углеродистые соединения суть вещества предельные.

3) Исключение из предыдущего правила могут представлять соединения, содержащие только один пай углерода.

4) Закон Гергардта, по которому все химические реакции происходят посредством двойного обмена, должен быть снова принят.

5) Так называемые молекулярные соединения суть настоящие химические соединения».

Работа состоит из четырех глав. В первой главе (и приложении) излагаются результаты экспериментальных исследований автора, которые хотя и являлись продолжением его работ по изомерии, но имели уже руководящей идеей изучение зависимости направления реакций от химического строения участвующих в них веществ. Вторая глава посвящена изложению основных идей теории взаимного влияния атомов, а третья — ее истории. В последней, четвертой, главе проводится широкое обобщение экспериментального материала и автор делает ряд выводов, получивших впоследствии известность под названием «правил Марковникова». Бóльшая часть содержания первой главы и частично четвертой вошла в статью, напечатанную автором на немецком языке (Ann., 1870, *153*, 228—259).

Сохранился экземпляр оттиска докторской диссертации Марковникова с его чернильными и карандашными пометками, сделанными во всяком случае не ранее 1880-х годов, а вероятнее всего в начале 1900-х, когда он снова вернулся к вопросам взаимного влияния атомов. По характеру этих пометок можно предположить, что Марковников намеревался переиздать свою диссертацию. Важнейшие из этих пометок приводятся ниже, в примечаниях, с указанием «позднейшее замечание» или «позднейшее добавление» Марковникова. На полях того же экземпляра Марковников отметил римскими цифрами 13 важнейших положений, высказанных в диссертации: I—стр. 194 курсив, II—стр. 200, начиная со слов «как скоро какой-либо элемент» и кончая словами «по химическому характеру», III — стр. 203 курсив, IV — стр. 218 курсив, V — стр. 223 курсив, VI — стр. 225 курсив, VII — стр. 233 курсив, VIII — стр. 235 курсив, IX — стр. 238 курсив, X — стр. 239 курсив, XI — стр. 247, начиная со слов «Если же частица» и кончая словами «из водяного остатка», XII — стр. 249 курсив, XIII — стр. 250 курсив: «непредельные углеводороды» и т. д.

[2] (к стр. 148). Позднейшее замечание Марковникова: «Упомянуть, что это написано раньше периодич⟨еской⟩ системы элементов».

[3] (к стр. 154). Что касается брома, то, как видно из приведенных цифр, во втором случае было найдено количество брома, равное вычисленному.

[4] (к стр. 161). Наст. том, стр. 135.

[5] (к стр. 164) Позднейшее добавление Марковникова: «и Чапман при окислении димефилощавелевой».

[6] (к стр. 165). Указание на тождество этих двух кислот было сделано Марковниковым не в магистерской диссертации, а несколько позднее (Ann., 1866, *138*, 373).

[7] (к стр. 167). Перевод: «всю нашу номенклатуру мы вынуждены характеризовать как беспринципную».

[8] (к стр. 173). Лейциновой кислотой в настоящее время называют кислоту $(CH_3)_2CHCH_2CHOHCO_2H$.

[9] (к стр. 173). Здесь, так же как и в статье на немецком языке (Ann., 1870, *153*, 250), Марковников называет лейциновой кислотой еще α-оксиизовалериановую. Такое наименование этой кислоты можно было встретить и у других авторов (см., например, Centr., *1866*, 776).

[10] (к стр. 177). Марковников также называл (Ann., 1870, *153*, 249—250) оксикислоты, в зависимости от того, соединен ли в них гидроксил с третичным или вторичным атомом углерода, соответственно — параоксикислотами *первого* и *второго* порядка.

[11] (к стр. 178). Предлагая для радикала СООН название «оксатил», Франкланд и Дуппа указывали, что оно напоминает в одно и то же время как о кислотных свойствах этого радикала, так и о связи его с щавелевой кислотой (oxalic acid), которая состоит из двух молекул оксатила (Phil. Trans., 1866, *156*, 342).

[12] (к стр. 179). Наст. том, стр. 123.

[13] (к стр. 180). Страница, указанная в сноске, соответствует стр.217 первого тома Сочинений А. М. Бутлерова, но описание получения хлорноватистой кислоты находится в другом месте (см. там же, стр. 196).

[14] (к стр. 184). А. М. Бутлеров, Соч. I, стр. 220 и сл.

[15] (к стр. 190). Здесь и в ряде подобных формул далее коэффициент относится не ко всей формуле, а лишь к ее части, заключенной в скобки. Поэтому $2(C_4H_7O_3)Ca \equiv (C_4H_7O_3)_2Ca$ и т. п.

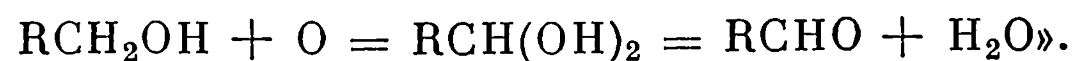
[16] (к стр. 192). Позднейшее замечание Марковникова: «Здесь упомянуть подробнее о соединениях, не отвечающих принятой атомности, о частичных (молекулярных — *Ред.*) соедин⟨ениях⟩ и растворах».

[17] (к стр. 194). Ср. А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 61 и 441.

[18] (к стр. 197). Так же как в магистерской диссертации (наст. том, стр. 29), под PH_2 подразумевается, очевидно, фосфористый водород P_2H_4.

[19] (к стр. 197). Позднейшее замечание Марковникова: «Оба соедин⟨ения⟩ газообразны, но прибавление одного Н уже в достаточной степени нейтрализует сродство Ph к O». В своей диссертации Марковников употребляет для фосфора знаки P и Ph как равнозначные.

[20] (к стр. 205). Позднейшее замечание Марковникова: «Эта реакция должна быть выражена двумя последов⟨ательными⟩ реакциями:



$$RCH_2OH + O = RCH(OH)_2 = RCHO + H_2O».$$

[21] (к стр. 206). Позднейшее добавление Марковникова: «для других элементов, связанных посредственно».

[22] (к стр. 206). Позднейшее добавление Марковникова: «Нет основания предполагать, что то же не будет и по отношению к углероду».

[23] (к стр. 209). См. сноску на стр. 30 настоящего тома.

[24] (к стр. 210). Галоидангидридами алкоголей назывались, по аналогии с галоидангидридами кислот, галоидопроизводные углеводородов, так как они получались замещением гидроксила в алкоголях на галоид.

[25] (к стр. 211). Ср. А. М. Бутлеров, Соч., II, стр. 442.

[26] (к стр. 211). Речь, очевидно, идет о третьем выпуске второго тома учебника Кекуле, вышедшем, так же как и третий выпуск «Введения» Бутлерова, в 1866 г.

[27] (к стр. 213). Наст. том, стр. 135.

[28] (к стр. 214). Ср. наст. том, стр. 145.

[29] (к стр. 218). Здесь «эквиваленты» означают то же, что и «единицы сродства».

[30] (к стр. 219). Позднейшее замечание Марковникова: «Здесь о замещениях в присутствии железа, т. е. бромистого железа».

[31] (к стр. 220). Позднейшее замечание Марковникова: «Вставить замечание: реакция сначала идет несомненно так: $CH_3CHClOH - ClH = CH_3CHO$».

[32] (к стр. 222). Позднейшее замечание Марковникова: «Теперь этот взгляд должен быть оставлен и• пр.».

[33] (к стр. 225). Два позднейших замечания Марковникова: «То же и относительно других элементов. (Развить)» и «Окисление кислот $R_2CHCH_2CH\langle 2\rangle CO_2H$ в $R_2CHCH_2C\langle H\rangle OHCO_2H$».

[34] (к стр. 227). Позднейшее добавление Марковникова: «Тут влияет строение бензола».

[35] (к стр. 229). См. А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 190.

[36] (к стр. 230). «Водородистый гексил» имеет эмпирическую формулу C_6H_{14}, «эфил-амил» и «водородистый энантил» — C_7H_{16}, «водородистый каприл»—C_8H_{18} и «диамил» — $C_{10}H_{22}$.

[37] (к стр. 234). Марковников, очевидно, имеет в виду, что Кекуле, дав общую схему усложнения органических соединений, происходящего в результате вступления в молекулу многоатомных элементов, применил ее к предельным углеводородам, выведя их формулу C_nH_{2n+2}. Однако идеи теории химического строения впервые были распространены на предельные углеводороды Бутлеровым, которому принадлежит заслуга объяснения изомерии в этом классе соединений (ср. также наст. том, стр. 278 и сл.).

[38] (к стр. 236). Формула «мефил-хлор-ацетола» $CH_3CCl_2CH_3$.

[39] (к стр. 238). Галоидангидриды алкогольных радикалов — то же, что и галоидангидриды алкоголей (см. прим. 24 к стр. 210).

[40] (к стр. 238). «Энантилен» — гептилен.

[41] (к стр. 239). Закон окисления кетонов в его первоначальной формулировке гласил: «Во всех тех случаях, когда алкогольные радикалы кетона различны по составу, то, при распадении таких кетонов (в результате окисления хромовой смесью.— *Ред.*), группа СО всегда остается соединенною с более простым радикалом» (А. Н. Попов, Об окислении кетонов одноатомных, Казань, 1869, стр. 31).

Марковников позднее поставил себе задачу выяснить влияние метильной группы на направление реакции окисления кетонов, в которых боковая цепь находится в β-положении к карбонильной группе. Он окислял азотной кислотой β-метилциклогексанон, причем оказалось, что получаются приблизительно равные количества α- и β-метиладипиновой кислот (ЖРХО, 1903, *35*, 226).

[42] (к стр. 240). Так как название амилена по традиции прилагалось к углеводороду с разветвленной цепью, то когда был получен амилен с неразветвленной цепью, он был назван изоамиленом. Ниже он называется еще β-амиленом, в отличие от первого — α-амилена.

[43] (к стр. 241). Позднейшее замечание Марковникова: «Ошибочные сведения того времени привели тогда меня к ошибочному <заключению>. Скоро оказалось, что то, что по теории «казалось более вероятным», существует в действительности. Этот случай дал блестящее подтверждение теории и заставляет относиться с осторожностью к тем случаям объяснения реакций, которые не согласны с теорией». Это ошибочное заключение Марковниковым в других работах не повторялось. Правильную формулировку закономерности для реакций отщепления в применении, правда, к частному случаю была дана Зайцевым (ЖРХО, 1875, *7*, 291—292): «при условиях соседства с паем углерода, связанным с иодом, нескольких различно гидрогенизированных углеродов будет наиболее способен терять водород наименее гидрогенизированный».

[44] (к стр. 243). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 195 и сл.

[45] (к стр. 243). «Гексилен Вюрца» был получен в качестве одного из продуктов действия хлористого цинка на амиловый алкоголь (A. Wurtz, C. r., 1863, *56*, 1165). Очевидно, что этот гексилен не был индивидуальным соединением, так как кипел в пределах от 60 до 70°.

[46] (к стр. 244). О «нормальных гомологах этилена» см. наст. том, стр. 168.

[47] (к стр. 244). Здесь и далее Марковников называет аллиленом аллен.

Позднейшее замечание Марковникова: «Хотя во всех этих случаях выделение элементов галоидоводородных кислот происходит от соседних углеродов согласно закону, но формула аллилена оказалась другою, а хлористый, resp. бромистый, пропилен дает одновременно оба охлоренных пропилена. Также и в других аналогичных случаях, чтобы определить, который водород выделяется предпочтительнее, требуется...* На основании положения (II, VIII)** можно ожидать

* Здесь часть строки обрезана при переплете.

** О нумерации положений см. прим. 1 к стр. 147.

предпочтительно образования CH_2CClCH_3 , т. е. галоид будет оставаться при негидрогенизированном углероде».

[48] (к стр. 247). Позднейшее замечание Марковникова: «Теперь сюда же можно причислить образование ангидридов, прямое при нагревании двуосновных кислот и косвенное при действии хлорангидридов на кислоту или ее соль (реакция с C_2H_3OCl), а также образование лактонов и т. п.».

[49] (к стр. 249). Позднейшее замечание Марковникова: «Это распространить и разъяснить. Сюда относится причина несуществов⟨ания⟩ $CH_2(OH)^2$ и пр. и, напротив, сущ⟨ествования⟩ $CH_2(OR)^2$. Муравейная и угольная». Фраза не закончена.

[50] (к стр. 251) Позднейшее добавление Марковникова: «Вскоре вслед за тем мною был доказан опытом переход изобутильн⟨ого⟩ алкоголя в третичный согласно данному уравнению. Ж.Р.Х.О. Одновременно со⟨вершенно⟩ то же сделано было Бутлеровым. Последний публиковал свою работу также в Ann., где не упомянул о моей». В действительности работа Бутлерова, которую имеет в виду Марковников, была напечатана в Z. f. Ch., 1870, [2], *6*, 237.

[51] (к стр. 253). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 196.

[52] (к стр. 253). Там же, стр. 220 и сл.

[53] (к стр. 253). К этому вопросу Марковников неоднократно возвращался и позднее (см. наст. том, стр. 298 и 308).

[54] (к стр. 254). В оригинале сноска — «Compt. rend., 1867» — ошибочна. Ср. прим. 10 к стр. 293.

[55] (к стр. 256) Позднейшее добавление Марковникова: «Вторая группа реакций изомеризации теперь уже всеми объясняется в указанном смысле. В этом направлении работали многие русские химики. В то время таких ⟨слу⟩чаев было известно очень немного; они являлись совершенно ⟨не⟩понятными и наблюденные факты оставались в хи⟨мической⟩ литературе без всякого объяснения. Линнеманн». Фраза не закончена.

[56] (к стр. 257). См. наст. том, стр. 180.

[57] (к стр. 259). В отдельных оттисках диссертации эта часть приложения отсутствует.

Превращение изобутильного алкоголя в третичный псевдобутильный алкоголь

[1] (к стр. 261). В этой работе Марковников приводит экспериментальные данные о проверке своих выводов, высказанных в докторской диссертации, относительно порядка отщепления и присоединения элементов воды и галоидоводородных кислот.

[2] (к стр. 261). Ср. наст. том, стр. 239.

[3] (к стр. 261). Наст. том, стр. 249.

4 (к стр. 263). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 195.

5 (к стр. 263). Бутлеров, который докладывал работу Марковникова в Русском химическом обществе, заявил (Соч., I, стр. 233), что в момент получения этой заметки он имел «уже образчик триметилкарбинола, приготовленный тем же самым способом». Этот способ он считает самым удобным для получения такого ценного вещества, как триметилкарбинол, из широкодоступного изобутилового алкоголя брожения.

Об углеводороде C_7H_{14} и некоторых его превращениях

1 (к стр. 264). В отличие от предыдущей статьи, настоящая работа посвящена не экспериментальной проверке положений теории взаимного влияния атомов, а, наоборот, их применению для объяснения механизма наблюдавшихся реакций и для установления строения полученных продуктов.

2 (к стр. 269). Открытые Марковниковым закономерности отщепления воды от алкоголей и галоидоводородов от галоидопроизводных (наст. том, стр. 239) явились решающими доводами в пользу гипотезы кратных связей, оспаривавшейся до того времени многими химиками. Она вытекает естественным образом из правила, что это выделение происходит от *соседних* атомов углерода. См., например, у Бутлерова (Соч., I, стр. 234).

3 (к стр. 270). Строение этого гептилена, а также гептильного алкоголя, полученного Марковниковым, было вскоре подтверждено Д. П. Павловым в лаборатории Бутлерова (Соч., I, стр. 541—542).

Две вступительные лекции, читанные в Новороссийском университете

1 (к стр. 271). В этих лекциях Марковников для характеристики современного ему состояния химии считает наиболее подходящим рассмотреть основные направления теоретической химии того времени, причем основное внимание уделяет предистории, современному состоянию и будущему развитию теории химического строения. Настоящая работа важна для понимания взглядов Марковникова, потому что в дальнейшем он неоднократно возвращается к мыслям, высказанным в ней наиболее полно.

2 (к стр. 278). A. Kekulé, Ann., 1858, *106*, 129; Lehrb., I, S. 161.

3 (к стр. 280). Имеется в виду «Введение к полному изучению органической химии» Бутлерова, начавшее выходить в 1864 г. В этом труде великого русского химика новые взгляды были впервые распространены на все классы органических соединений.

4 (к стр. 280). См. прим. 25 к стр. 44 и прим. 31 к стр. 54.

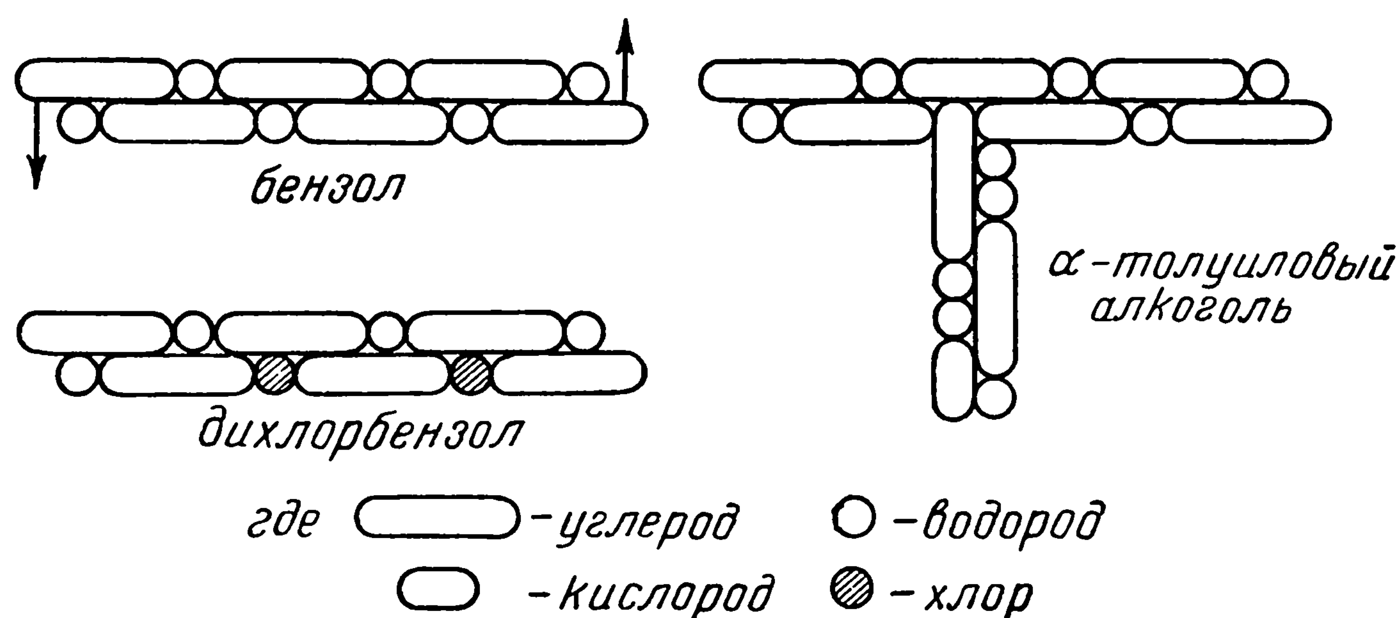
[5] (к стр. 281). Не меньшим стимулом для появления теории химического строения было существование большого числа непредельных соединений, выражение формулами и объяснение реакций которых не поддавалось ни одной теории. Так, основной упрек, который Бутлеров предъявляет типическим формулам в своем докладе «О химическом строении веществ», заключается в том, что при помощи этих формул нельзя выразить реакции соединения (Соч., I, стр. 69). В этом докладе (там же, стр. 72 и 73), а также в одной из более ранних работ (там же, стр. 56) он уделяет им особое внимание, и лишь с 1863 г. вопросы изомерии заняли в его работах центральное место.

[6] (к стр. 282). У Марковникова можно встретить не раз высказывания, в которых теория взаимного влияния атомов некоторым образом противопоставляется теория химического строения, хотя, как следует из учения Бутлерова, вопросы взаимного влияния атомов входят в нее в качестве составной части и, как писал сам Марковников, являются ее «непосредственным продолжением и дальнейшим развитием» (наст. том, стр. 148). Известное основание для того, чтобы рассматривать теорию взаимного влияния атомов в качестве независимой теории, давалось тем фактом, что ее основные идеи могли быть распространены на соединения неопределенного состава (ср. наст. том, стр. 192), т. е. на область, которая теорией химического строения не охватывалась. В органической же химии Марковников допускал подобное противопоставление, как это будет видно ниже, лишь по отношению к формальной теории строения, применяемой в качестве схемы для вывода формул теоретически возможных изомеров. Такое сужение содержания теории химического строения было широко распространено среди иностранных химиков, но ни в коей мере не соответствовало трактовке ее Бутлеровым, который подчеркивал неправомерность исключения из нее вопросов взаимного влияния атомов (Соч., I, стр. 376). В этом отношении Марковников был недостаточно последователен и вслед за другими химиками иногда называл «теорией строения» лишь ее схематическую сторону. О такой теории строения, разумеется, можно сказать, как это и делает Марковников ниже, что учение о взаимном влиянии атомов придает ей жизненный элемент, без которого она оставалась бы «мертвой». В большинстве же случаев, где нет особой речи о взаимном влиянии атомов, Марковников говорит о теории химического строения в бутлеровском ее понимании.

[7] (к стр. 282). Можно было смотреть на теорию химического строения как на гипотезу в то время потому, что ее теоретические основания — учение об атомности элементов и понятие о химической связи — содержали сами очень много гипотетичного. Физический смысл атомности (валентности) и химической связи не был и не мог еще быть выяснен. Так как при употреблении этих понятий допускалось много произвола, они не раз подвергались суровой критике со стороны крупнейших химиков второй половины XIX в., из которых в первую очередь надо указать на Менделеева.

[8] (к стр. 282). Когда Марковников говорит о теории химического строения как об учении, которое уступит место другим теориям, он имеет в виду, хотя и не всегда это оговаривает должным образом, определенную преходящую стадию в развитии теории химического строения. Так, несколько ниже он указывает на искусственность, характерную для 1860-х годов, игнорирования теорией строения зависимости между химическим взаимодействием атомов и их положением в пространстве. На смену *этой* теории химического строения должна притти другая, в которой представлениям о пространственном положении атомов будет уделено соответствующее место. Так же как и Марковников, говорил о «падении» теории химического строения и Бутлеров: она падет, но не «для того чтобы исчезнуть, а для того чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений» (Соч., I, стр. 383).

[9] (к стр. 285). Марковников имеет, очевидно, в виду, что Кекуле предложил формулы ароматических соединений, подобные следующим (Lehrb., II, Taf. I):



Различие в свойствах изомерных ароматических соединений можно было, конечно, на основании подобных формул истолковать как различие в относительном положении атомов в молекулах.

О законах образования прямых соединений непредельными органическими частицами

[1] (к стр. 290). Настоящая работа, имеющая полемический характер, посвящена в основном одному из важнейших вопросов теории взаимного влияния атомов, а именно, влиянию условий на направление химических реакций, в частности реакций присоединения. Особенно подробно рассматривается реакция присоединения хлорноватистой кислоты к несимметрично построенным непредельным молекулам. В связи с этим теоретическим вопросом Марковников провел дополнительные опыты по установлению строения хлоргидрина пропи-

ленгликоля и изучению реакции его окисления. Сообщение о них составляет заключительную часть работы.

Из полемических соображений настоящая работа в несколько сокращенном объеме была опубликована и на французском языке (C. r., 1875, *81*, 668, 728, 776). В результате сравнения с французским текстом в настоящем издании исправлено несколько опечаток, вкравшихся в русский вариант статьи.

[2] (к стр. 290). См. прим. 24 к стр. 210.

[3] (к стр. 291). См. прим. 6 к стр. 282.

[4] (к стр. 291). Соответствует стр. 249 настоящего тома.

[5] (к стр. 291). См. наст. том, стр. 261.

[6] (к стр. 291). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 233, 239.

[7] (к стр. 292). Ср. наст. том, стр. 253.

[8] (к стр. 293). Ср. наст. том, стр. 258.

[9] (к стр. 293). Это обобщение также было высказано Марковниковым в докторской диссертации (наст. том, стр. 254).

[10] (к стр. 293). В оригинале дана ошибочная ссылка: «Reboul, C. r., 1867». Исправление сделано в соответствии с французским вариантом статьи. В Jahresbericht'е указывается, что реферируемая работа Ребуля еще не опубликована.

[11] (к стр. 295). В оригинале ошибочно «прямого происхождения». Исправлено в соответствии с вариантом статьи на французском языке.

[12] (к стр. 296). Вероятно, следует читать: «с электрохимическими отношениями». Соответствующего места в статье на французском языке нет.

[13] (К стр. 296). Действительно, осуществляемое лишь в присутствии катализатора присоединение аммиака к пропилену и его аналогам происходит по правилу Марковникова (А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 1953, *89*, 491).

[14] (к стр. 296). В статье на французском языке Марковников здесь ссылается на работу своего ученика В. Сорокина в ЖРХО, 1871, *3*, 195.

[15] (к стр. 297). В оригинале было ошибочно напечатано «Озаном» (ср. наст. том, стр. 181).

[16] (к стр. 297). В статье на французском языке Марковников здесь ссылается на свою работу «Дихлоргидрин и продукты его окисления» (ЖРХО, 1873, *5*, 309).

[17] (к стр. 298). Как будет видно из следующей работы, Марковников оказался прав в своих выводах относительно порядка присоединения хлорноватистой кислоты при низкой температуре к несимметрично построенным непредельным соединениям. Противоречащие им наблюдения не были подтверждены при проверке.

[18] (к стр. 299). Последняя формула изображает, конечно, не соединение с четырехвалентным кислородом, а то, что водород (через кислород) и хлор хлористого водорода могут быть в результате реакции связаны с каждым из обоих атомов углерода.

[19] (к стр. 299). В статье на французском языке Марковников дает здесь ссылку на работу Генри (правильнее — Анри) в С. r., 1874, *79*, 1253.

[20] (к стр. 300). Ср. наст. том, стр. 180 и сл.

[21] (к стр. 305). Марковников оказался прав в своем предположении: α-хлоро-пропионовый альдегид кипит при 86°.

Принцип химического равновесия

[1] (к стр. 306). К вопросам теории химического строения Марковников в 80—90-х годах неоднократно возвращался в своих работах по химии алициклических соединений, однако настоящая статья была единственной крупной работой последнего периода, специально посвященной теории химического строения. В ней дано истолкование различных видов реакций изомеризации, причем автором было уточнено или сформулировано вновь несколько положений теории взаимного влияния атомов. Одно из них, названное им принципом химического равновесия, в общей форме выражает зависимость внутримолекулярного взаимного влияния атомов, а следовательно, и свойств химического соединения от условий, в которых оно находится.

[2] (к стр. 308). Наст. том, стр. 298.

[3] (к стр. 312). См. наст. том, стр. 261.

[4] (к стр. 315). Термин «аллоизомерия» употреблялся преимущественно Михаэлем. Аллоизомеры — такие изомерные соединения, которые при нагревании способны переходить друг в друга. Аллоизомерами, по Михаэлю, являются малеиновая и фумаровая (алло-малеиновая) кислоты (Ber., 1886, *19*, 1384).

[5] (к стр. 316). Ср. наст. том, стр. 138.

[6] (к стр. 317). Об этом исследовании Марковников сообщил в печати (Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 502).

[7] (к стр. 319). Наст. том, стр. 299.

[8] (к стр. 320). Наст. том, стр. 235.

[9] (к стр. 321). Но, очевидно, *кроме атомов водорода.*

[10] (к стр. 321). Этого Марковников сделать не успел. Сохранилась лишь его тетрадь примечаний и дополнений к «Опыту теории взаимного влияния элементов в их химических соединениях» (см. наст. том, стр. 309). По содержанию заметок Марковникова можно судить, что они сделаны в 1902 г. и предшествуют его статье «Принцип химического равновесия».

[11] (к стр. 322). «Последний» здесь означает, очевидно, «Этот».

[12] (к стр. 322). Т. е. азот.

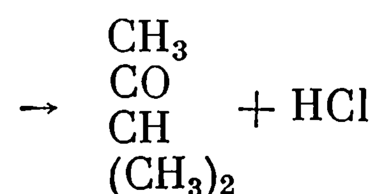
[13] (к стр. 323). В том же заседании Отделения химии Русского физико-химического общества, в котором Марковников доложил свою работу о принципе химического равновесия, он в связи с ней выступил еще раз в прениях.

Содержание его выступления нашло следующее отражение в протоколе заседания (ЖРХО, 1902, *34*, 840—841): «Образование из изобутилкарбинола при высокой температуре триметилэтилена, а в особенности прямая изомеризация в него изопропилэтилена, представляет прекрасное подтверждение тому, что он (т. е. Марковников.— *Ред.*) только что говорил о необходимости принять непосредственное перемещение углеродных сродств внутри частицы. Этот случай из области той настоящей, т. е. внутричастичной, изомеризации под влиянием физических деятелей, о чем им было также упомянуто. Он интересен для него еще в том отношении, что подтверждает его «положение», в котором сказано, что при значительной затрате углеродными атомами своего сродства на связь с сродством других углеродов остаточное сродство получает особую склонность вступать во взаимодействие предпочтительно тоже с углеродом. В изопропилэтилене, как и в производных пинаконов, средний углерод потратил три единицы сродства на связь с другими углеродами; поэтому этот, а не другой какой-либо углерод частицы имеет особую наклонность потратить остаточную энергию на связь с углеродом же».

[14] (к стр. 323). См. выше, стр. 315.

[15] (к стр. 323). Очевидно, имеется в виду пример с парахлоргидробензоином на стр. 319.

[16] (к стр. 324). По аналогии с другими уравнениями здесь следовало бы добавить еще одну стадию:



$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH \\ (CH_3)_2 \end{matrix} + HCl$$

[17] (к стр. 326). См. прим. 6 к стр. 282.

ХИМИЯ НЕФТИ

Исследование кавказской нефти

[1] (к стр. 329). К этой статье редакцией Журнала Русского физико-химического общества было дано следующее примечание: «Статья гг. В. Марковникова и В. Оглоблина была представлена в Физико-Математический факультет СПб. У. на соискание премии Ильенкова. При печатании авторы ввели некоторые добавления и изменения,из которых более существенные редакция сочла нужным обозначить знаком +) для начала и ++) для конца. *Ред.*». В настоящем издании эти обозначения сохранены.

Первое предварительное сообщение об этом исследовании было сделано на заседании РХО 5 февраля 1881 г. и опубликовано в ЖРХО, 1881, *13*, 174, 179—183. Оно начиналось следующим образом: «Ввиду появившихся предварительных сообщений Бейльштейна и Курбатова, Шютценбергера и Ионина мы на-

ходим себя вынужденными публиковать в общих чертах первоначальные результаты наших исследований, хотя они и не представляют еще ничего законченного. Исследование начато частью в апреле, а главным образом в сентябре прошлого года (1880.— *Ред.*) благодаря содействию В. И. Рагозина и К°». Следующие сообщения были сделаны на заседании 3 декабря 1881 г. (опубликовано в ЖРХО, 1882, *14*, 2, 36—40); 4 ноября 1882 г. (ЖРХО, 1882, *14*, 354); 7 апреля 1883 г. (ЖРХО, 1883, *15*, 273).

Относительно присуждения премии Ильенкова в протоколе заседания Русского физико-химического общества от 4 апреля 1883 г. записано: «Совет С.-Петербургского университета доводит до сведения Общества, что премия П. А. Ильенкова за исследование кавказской нефти присуждена профессору Московского университета В. В. Марковникову и лаборанту того же университета В. Оглоблину; вместе с тем Совет передает статью для напечатания в журнале Общества» (ЖРХО, 1883, *15*, 272).

В своей работе Марковников и Оглоблин осветили историю вопроса о природе кавказской нефти, в частности рассмотрели более ранние работы Лисенко, Бейльштейна и Курбатова, Шютценбергера и Ионина, Менделеева и привели собственный большой экспериментальный материал, касающийся физических и химических свойств нефти и нефтяных погонов. Ими исследованы коэффициент расширения нефти, опровергнуто мнение о малом содержании парафина в бакинских нефтях, определена растворимость воды в нефти и нефти в воде, спирте, уксусной кислоте, эфире. Рассмотрена также способность нефти растворять минеральные вещества, в частности соли нефтяных кислот и окислы в присутствии кислородных соединений. Большое внимание уделено вопросам растворимости в нефти газообразных углеводородов. Изучен элементарный состав нефти, в частности содержание серы, зольность, способность к коксообразованию, определены кислотные компоненты нефти — вещества фенольного характера и нафтеновые кислоты. Далее, подробно рассмотрены свойства отдельных нефтяных погонов и действие на них серной кислоты, причем изучен механизм сернокислотной очистки. Показано, что при прочих равных условиях серная кислота извлекает более тяжелые составные части, в результате чего удельный вес остатка падает. Впервые из кавказской нефти выделен ряд индивидуальных ароматических углеводородов: псевдокумол, дурол, изодурол, диэтилтолуол и другие углеводороды, в том числе и принадлежащие, повидимому, к рядам гидриндена и нафталина. Наибольшее внимание уделено изучению узких фракций, отвечающих циклическим углеводородам, названным Марковниковым «нафтенами». Выделенные фракции отвечали, по мнению Марковникова, углеводородам от C_8H_{16} до $C_{15}H_{30}$. Об индивидуальности этих погонов см. примечание к стр. 390, 392, 399.

На основании критического рассмотрения того скудного материала, который имелся в распоряжении авторов, они пришли к выводу, что и в других нефтях,

например в ганноверской, бирманской, галицийской, также содержатся нафтеновые углеводороды.

Ценность этой работы не только в том, что Марковников и Оглоблин впервые подробно исследовали кавказскую нефть, но главным образом в том, что они подробно изучили новый класс углеводородов, названный ими нафтенами, показали широкое распространение нафтенов в природе и ценность их для переработки. Данное исследование представляет собой одно из первых исследований состава нефти с широким использованием физических и химических методов.

В своих более поздних работах, относящихся к концу XIX и самому началу XX в., когда Марковников от исследования нефти перешел к разработке химии полиметиленов, методы, используемые им для решения поставленных задач, значительно усовершенствовались. Примером могут служить, например, работы «Исследования в области циклических соединений. Метилпентаметилен и некоторые его производные» (стр. 577) и «Из области циклических соединений. Гептанафтен и некоторые его производные» (ЖРХО, 1903, *35*, 1023—1049). Работы этого, более позднего, периода характеризуются тем, что, наряду с выделением узких погонов из нефти, содержащих преимущественно один какой-либо углеводород, и использованием этого нефтяного углеводорода для получения индивидуальных химических производных, Марковников проводил также встречные синтезы этих же углеводородов из производных известного строения. Наряду с изучением галоидопроизводных нефтяных нафтенов, Марковников широко пользуется реакцией нитрования, открытой в его лаборатории М. И. Коноваловым, для получения нитропроизводных нафтенов (третичных и вторичных) с целью превращения их в аминопроизводные и далее в алкоголи и непредельные циклические углеводороды. Из галоидопроизводных и аминов с помощью реакции восстановления обратно регенерировались исходные углеводороды. При этом были изучены реакции изомеризации циклов при восстановлении иодистоводородной кислотой. Все эти реакции и ряд других являлись яркими примерами химического использования нефтяных углеводородов.

[2] (к стр. 329). Книга Гебеля (Fr. Goebel) «Поездка в южнорусские степи», была издана в 1838 г. в Дерпте (Dorpat).

[3] (к стр. 330). Еще в том же 1883 г. Марковников на основании новых данных несколько изменил свою оценку работ Эйхлера, как это видно из письма Марковникова к Эйхлеру, опубликованному в № 46 газеты «Бакинские известия» за 1883 г. Приводим выдержку из этого письма: «Недавно я получил № 55 газеты «Каспий». В этом номере я нашел Вашу статью, содержащую весьма интересные данные по химии кавказской нефти, которые до сего времени оставались неопубликованными. Здесь Вы впервые сообщаете подробности опытов, приведших Вас к заключению о тождестве углеводородов кавказской нефти. Прочитав в № 5 Журнала Р. Хим. Общ. подробное описание работы моей с г. Оглоблиным,

Вы конечно сами убедитесь в отличии наших углеводородов от американских. Но теперь, на основании Вашего сообщения, за Вами остается первенство доказательства присутствия в кавказской нефти предельных углеводородов, как и вообще Вы остаетесь первым почтенным пионером научной разработки вопроса о составе кавказской нефти. К сожалению, вероятно, практические занятия не дозволили Вам продолжать Ваши работы, которые, без сомнения, привели бы к интересным результатам; о химических свойствах нефти мы знали бы теперь гораздо более и мне не пришлось бы разбирать вопрос с самого начала... Из Вашей статьи видно также, что Вам первому принадлежит не только мысль, но и осуществление ее — получать из нефти ароматические углеводороды. И здесь Вы опередили других. По поводу этого, интересующего многих вопроса, позволю себе высказать следующее.— По моему мнению, опыты в этом направлении должны быть ведены так, чтобы получить лучший выход бензола и толуола, не обращая особенного внимания на антрацен... У нас, в России, больше чем где-либо работали над получением бензола из нефти, но по свойственной нам скромности результаты наблюдений остаются неопубликованными. Если бы Вы и г. Инчик нашли возможным в более детальной статье описать Ваши наблюдения, то оказали бы большую услугу всем интересующимся этим делом. Во всяком случае я постараюсь, чтобы Ваша заметка была перепечатана в Записках Моск. отд. технического общества, и с своей стороны не имею ничего против того, чтобы Вы напечатали мое письмо».

[4] (к стр. 334). См. Д. И. Менделеев, Соч., т. 10, 1949, стр. 347.

[5] (к стр. 336). К. И. Лисенко, Нефтяное производство, СПб., 1878,— первое на русском языке руководство по технологии нефти.

[6] (к стр. 343). См. Д. И. Менделеев, Соч., т. 10, 1949, стр. 341.

[7] (к стр. 343). Там же, стр. 54.

[8] (к стр. 345). См. по этому вопросу ответ Д. И. Менделеева, ЖРХО, 1883, *15*, 367 (Д. И. Менделеев, Соч., т. 10, 1949, стр. 362).

[9] (к стр. 350). О нафтеновых кислотах см. В. В. Марковников, ЖРХО, 1887, *19*, (2), 156—157.

[10] (к стр. 356). Нордгаузенской кислотой в XIX в. нередко называли олеум.

[11] (к стр. 367). В оригинале напечатано «7%»,— повидимому, опечатка.

[12] (к стр. 368). В 1939 г. Наметкин писал: «Впервые вопрос о нахождении в нефти ароматических углеводородов был систематически изучен Марковниковым и Оглоблиным около 60 лет тому назад, и до сих пор данные этих исследователей являются основными в этой области» (С. С. Наметкин, Химия нефти, М.— Л., 1939, стр. 91).

[13] (к стр. 369). Индофениновую реакцию с изатином в растворе концентрированной серной кислоты (синее окрашивание) дает тиофен, который сравни-

тельно редко содержится в нефтяном бензоле, но является обычным спутником бензола из каменноугольной смолы. Однако наблюдения Марковникова и Оглоблина справедливы в том отношении, что действительно в большинстве апшеронских нефтей содержание бензола значительно ниже содержания его ближайших гомологов.

[14] (к стр. 371). Т. е. псевдокумол, иначе говоря 1,2,4-триметилбензол (т. кип. 169,351° при 760 мм; $d_4^{20} = 0,87582$).

[15] (к стр. 374). Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол) имеет следующие константы: т. пл. 79,7°; т. кип. 195,4°.

[16] (к стр. 378). Изодурол (1,2,3,5-тетраметилбензол) имеет следующие константы: т. пл. 24,2°; т. кип. 197,2°; $d_4^{20} = 0,8906$.

[17] (к стр. 378). 1,3-Диметил-5-этилбензол имеет следующие константы: т. кип. 184—184,6°, $d_4^{20} = 0,8644$.

[18] (к стр. 379). 1,3-Диметил-5-этилбензол (симметричный диэтилтолуол) имеет следующие константы: т. кип. 199,8—200°; $d_4^{20} = 0,8790$.

[19] (к стр. 381). Вследствие того, что гомологов нафталина общей формулы $C_{13}H_{14}$ может быть 28 (13 триметилнафталинов, 11 метилэтилнафталинов, 2 *н*-пропилнафталина и 2 изопропилнафталина), трудно определить, с каким изомером имел дело Марковников.

[20] (к стр. 382). Возможно, что это один из диметилгидринденов.

[21] (к стр. 386). Действительно, в настоящее время очистка смазочных масел производится в значительно большей степени не серной кислотой, а отбеливающими глинами.

[22] (к стр. 387). Образование при нитровании третьего слоя, не растворимого ни в углеводороде, ни в кислоте, положено в основу одного из методов количественного определения ароматических углеводородов (см., например, G. Egloff, J. C. Morrell, Ind Eng. Chem., 1926, *18*, 354).

[23] (к стр. 389). В оригинале опечатка: H_{16} и H_{18} были переставлены местами.

[24] (к стр. 390). «Октонафтен» Марковникова (этимологически правильнее октанафтен), как и другие высшие нафтены, выделенные им из нефти, не были индивидуальными углеводородами, а представляли собой сложные смеси, весьма трудно разделимые перегонкой и состоящие из циклогексановых и циклопентановых углеводородов с небольшой примесью парафиновых углеводородов. Наиболее плодотворные результаты при исследовании химической природы этих фракций были получены при применении к ним метода дегидрогенизационного катализа циклогексановых углеводородов по Зелинскому.

[25] (к стр. 392). «Нонафтен» Марковникова (этимологически правильнее нонанафтен) был позднее подробно исследован Коноваловым (ЖРХО, 1888, *20*, 571; «Нафтены, гексагидробензолы и их производные», Тверь, 1889).

Зелинский на основании дегидрогенизации нонанафтеновой фракции пришел к выводу, что «нонанафтен лишь в самом небольшом количестве содержит гексагидроароматические углеводороды, что кольчатая система его иная (пентаметиленовая), что он представляет смесь из циклического углеводорода состава C_9H_{18} с изомерами нонана» (Н. Д. Зелинский, Избранные труды, 1941, т. I, стр. 511). По данным Казанского и сотрудников (ЖОХ, 1936, *6*, 888; ЖПХ, 1938, *11*, 1481), нонанафтеновая фракция содержит более 28% циклогексановых углеводородов, в состав которых входят главным образом этилциклогексан и 1,2,4-триметилциклогексан, в меньшей степени 1,3-диметилциклогексан и как примесь 1,2- и 1,4-диметилциклогексаны.

[26] (к стр. 399). «Эндеканафтен» и «додеканафтен» Марковникова и Оглоблина, возможно, содержали некоторое количество декалина, который был обнаружен Зелинским и Казанским при исследовании фракции 170—200° бакинской нефти при помощи дегидрогенизационного катализа (Н. Д. Зелинский, Избранные труды, М.— Л., 1941, т. I, стр. 530).

[27] (к стр. 407). Нефтяные кислоты давно нашли широкое промышленное применение. Асидол (свободные кислоты), мылонафт (натровые соли нафтеновых кислот) применяются в мыловарении, заменяя часть жиров, в текстильной промышленности — при крашении и т. п., в кожевенной промышленности — при жировании кож минеральными маслами, для приготовления эмульсий, применяемых при дезинфекции и в борьбе с полевыми вредителями, для приготовления смазочно-охлаждающих продуктов, применяемых при холодной обработке металлов резанием и давлением.

[28] (к стр. 411). Такое воззрение на состав нефтей, высказанное Марковниковым в начальный период развития химии нефти, полностью подтвердилось всем позднейшим развитием химии углеводородов нефти.

[29] (к стр. 414). Эта точка зрения, высказанная Марковниковым в своей первой основной работе, посвященной исследованию кавказской нефти, наиболее близка к истине. В 1890 г., рассмотрев температуры кипения некоторых уже известных к тому времени циклических углеводородов, Марковников писал; «Применяя эти данные к нафтенам кавказской нефти, нельзя не остановиться на мысли: не представляют ли они смесь различных полиметиленовых рядов?» (наст. том, стр. 470). В 1898 г. Марковников писал: «Из циклических рядов в них (в продуктах из бакинской нефти.— *Ред.*) доказано присутствие циклогексанов (нафтенов) и циклопентанов и весьма вероятно присутствие циклобутанов и циклопропанов» (ЖРХО, 1898, *30*, 59—99). В 1902 г. Марковников искал в нефти семичленные циклы (см. работу «Есть ли суберан в нефти?» (наст. том, стр. 428).

[30] (к стр.416). Кратко излагая результаты своей совместной с Оглоблиным работы по исследованию кавказской нефти (Бакинские изв., № 28, 7 апр.

1883), Марковников писал: «Я далек от того, чтобы считать вопрос о химических свойствах русской нефти вполне исчерпанным: для этого потребуются усилия десятков химиков, в продолжении десятков лет; но путь, по которому должны идти будущие работы, теперь намечен и в значительной степени расчищен. Мы и теперь уже знаем о нашей нефти немногим менее, чем американцы о своей— благодаря французским химикам,— хотя трудностей для исследований у нас встретилось гораздо больше. В американской нефти химики напали на углеводороды уже известные; мы же натолкнулись на совершенно новые соединения, химии вовсе незнакомые. Но это только усиливает интерес исследования».

О триметилэтилметане

[1] (к стр. 417). Марковников в этой работе делает одну из первых попыток создать химическую классификацию нефтей. Вновь повторяя ранее высказанную точку зрения о том, что «нефть различных месторождений различается между собой, по химическому составу, лишь количественно, а не качественно», Марковников доказывает наличие в нефти представителя еще одного, ранее не обнаруженного в нефти класса углеводородов общей формулы $R^1R^2R^3R^4C$, а именно, неогексана (триметилэтилметана). Этот углеводород весьма близок по своей температуре кипения к циклопентану и отделен от него при помощи перегонки быть не может. Этим объясняется, почему известный исследователь американской нефти, современник Марковникова, Юнг (или, как называет его Марковников, Ионг), его не обнаружил в циклопентановой фракции. Марковников осуществил разделение неогексана и циклопентана при помощи азотной кислоты: действительно, неогексан весьма трудно поддается ее действию. Получив соответственное вторичное нитропроизводное, Марковников превратил его в пинаколин, чем и доказал, что строение углеводорода отвечает 2,2-диметилбутану (неогексану). Кроме того, Марковников провел встречный синтез этого углеводорода, и, как видно из приведенных им констант, препарат Марковникова обладает достаточной степенью чистоты, в отличие от кипевшего в интервале 5° препарата 2,2-диметилбутана Горяинова, впервые его синтезировавшего.

[2] (К стр. 417). См. наст. том, стр. 411.

[3] (к стр. 419). Марковников, как и многие другие химики его времени, вместо «нитросоединение» или «нитропроизводное» иногда писал просто «нитро».

[4] (к стр. 420). В оригинале опечатка — в формулах был пропущен четвертичный атом углерода.

[5] (к стр. 420). Адипокетон — циклопентанон.

[6] (к стр. 421). См. прим. 4 к стр. 420.

О бензоле в грозненской нефти и ее химическом характере

[1] (к стр. 426). Легкие погоны нефти нашли широкое применение лишь в XX в., с распространением карбюраторного двигателя. В качестве попытки использования бензина Марковников предлагал применять его в особых горелках. Такую горелку он даже демонстрировал на одном из заседаний Московского отделения Технического общества (Бакинские известия, № 89 за 1883 г.).

[2] (к стр. 427). Метод получения нитропроизводных ароматических углеводородов путем нитрования непосредственно бензиновых фракций, без выделения индивидуального углеводорода, получил в дальнейшем промышленное значение.

Есть ли суберан в нефти?

[1] (к стр. 429). Несмотря на то, что до настоящего времени нет надежных данных, указывающих на то, что в нефти содержатся углеводороды с кольцами иными, чем пяти- и шестичленные, в частности циклогептан (суберан), однако этот вопрос все еще не может считаться окончательно разрешенным.

Так, Наметкин, проанализировав данные Марковникова, пришел к выводу, что «присутствие в кавказской нефти циклогептана представляется вполне возможным» (С. С. Наметкин, Химия нефти, М.— Л., 1939, стр. 201). В последние годы вновь появились сведения о возможном содержании циклогептана в нефти. Например, в монографии голландских химиков К. Ван-Неса и X. Ван-Вестена (Состав масляных фракций и нефти и их анализ, Изд-во иностр. лит., М., 1954, стр. 219) указано в примечании, что, согласно частному сообщению Россини, в небольшом количестве циклогептан обнаружен в американской нефти месторождения Понка. В 1954 г. группа азербайджанских химиков обнаружила с помощью спектров комбинационного рассеяния в нефти месторождения «Нефтяные камни» метилцикглогептан (Л. М. Кошелева, А. Р. Мамедова, Б. Ф. Пишнамаззаде, С. З. Рзаева, Г. А. Султанов, А. Х. Халилов, Ш. Э. Эйбатова, Докл. АН Азерб. ССР, 1954, *10*, 421).

ХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гомоитаконовая кислота

[1] (к стр. 433). В этой статье Марковников и Крестовников впервые сообщили о синтезе циклического соединения с 4 атомами углерода в цикле. В то время считалось, что могут существовать только соединения с циклами

из 6 атомов углерода и большинством химиков возможность существования соединений, содержащих циклы с иным числом атомов углерода, ставилась под сомнение. Продолжение и развитие этой работы составляют статьи «Тетрилендикарбоновая кислота (гомоитаконовая)» (наст. том, стр. 435) и «О тетраметилендикарбоновых кислотах» (наст. том, стр. 450). Работа была доложена на заседании РХО 3 мая 1879 г. (ЖРХО, 1879, *11*, 182).

Тетрилендикарбоновая кислота (гомоитаконовая)

[1] (к стр. 435). Работа была доложена на заседании Русского химического общества 6 ноября 1880 г. (ЖРХО, 1880, *12*, 410). В настоящей работе убедительно доказано, что авторы действительно впервые получили двуосновную кислоту с четырехчленных циклом (ср. предыдущую работу «Гомоитаконовая кислота», наст. том, стр. 433). Они изучили действие на полученную кислоту галоидоводородных кислот, брома, амальгамы натрия. Во всех случаях полученная кислота не претерпевала изменений, что доказывает отсутствие в ней кратных связей.

[2] (к стр. 440). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 52 и 60.

О тетраметилендикарбоновых кислотах

[1] (к стр. 450). Имеется в виду заседание секции химии Восьмого съезда русских естествоиспытателей в С.-Петербурге (ЖРХО, 1890, *22*, 80). Однако эта же работа была доложена значительно ранее, а именно 18 мая 1888 г., на заседании Физико-химической комиссии Отделения физических наук Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии (ЖРХО, 1888, *20*, (2), 115). В настоящем издании исправлены многочисленные опечатки в формулах, имевшиеся в оригинале.

[2] (к стр. 451). Перевод: «третьей тетраметилендикарбоновой кислотой, по-видимому, является так называемая тетрилендикарбоновая кислота».

[3] (к стр. 456). Ангидрид с т. пл. 49—50° является ангидридом цис-1,3-циклобутандикарбоновой кислоты.

[4] (к стр. 463). Циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота (паратетраметилендикарбоновая, или тетрилендикарбоновая кислота, как ее называет Марковников), может существовать в виде двух пространственных изомеров, чего Марковников в данной работе не учитывал. На самом деле, при конденсации двух

молекул α-хлорпропионового эфира под действием металлического натрия образуется смесь цис- и транс-изомеров с преобладанием транс-изомера с т. пл. 170—171°, который и был выделен Марковниковым и Крестовниковым. Наблюдения Марковникова, описанные в настоящей работе, относятся к превращению этого изомера в цис-изомер с т. пл. 138—140°. Перехода же карбоксильной группы с образованием циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты, как это полагал Марковников (см. также работу «О тетрамстилендикарбоновых кислотах», наст. том, стр. 450), в данном случае не происходит.

Исследования из ряда нафтенов, или полиметиленов

[1] (к стр. 465). Содержание этой работы изложено в протоколах заседания секции химии Восьмого съезда естествоиспытателей и врачей 29 декабря 1889 г.— «О производных гептаметилена» (ЖРХО, 1890, *22*, 77). В этой работе Марковников кратко формулирует основные задачи, которые он ставит перед собой в дальнейшем при исследовании углеводородов. Она важна для понимания того, как Марковников совершил переход от химии нефти к химии полиметиленов, и поэтому до известной степени носит программный характер.

[2] (к стр. 465). См. прим. 24 к стр. 392.

[3] (к стр. 465). См. М. И. Коновалов, Нафтены, гексагидробензолы и их производные, Тверь, 1889.

[4] (к стр. 466). При рассмотрении вопроса о числе изомеров циклогексангексакарбоновых кислот необходимо учитывать наличие цис-транс-изомерии.

[5] (к стр. 467). См. также наст. том, стр. 414.

[6] (к стр. 468). См прим. 1 к стр. 465, а также ЖРХО, 1890, *22*, 80, 290; (2), 2.

[7] (к стр. 469). Циклобутан (тетраметилен) имеет т. кип. от +11,15 до 11,35°, а *н*-бутан — т. кип. 0,50°.

[8] (к стр. 469). Циклопропан (триметилен) имеет т. кип. —32,80°.

Нафтены и их производные в общей системе органических соединений

[1] (к стр. 471). В этой статье Марковникова впервые были объединены в единую стройную систему многочисленные, известные к тому времени, карбоциклические соединения. При этом следует иметь в виду, что Марковников не знал еще ничего о таких структурах, как пинан и камфан, лежащих в основе

многих бициклических терпенов, которые поэтому рассматриваются им наряду с моноциклическими терпенами. Строение ряда других циклических соединений также окончательно было установлено позднее.

Статья в ЖРХО была представлена в редакцию в декабре 1891 г. и напечатана в 1892 г. (ЖРХО, 1892, *24*, 141—179). Приводимый в настоящем томе текст отвечает отдельному изданию этой работы в Москве в виде брошюры. Из сравнения этой брошюры с текстом статьи в ЖРХО видно, что Марковников продолжал усиленно работать над созданием единой и стройной системы карбоциклических соединений. В многочисленных добавлениях развиваются ранее им высказанные основные положения. В примечании к статье, напечатанной в ЖРХО, было сказано, что «некоторые части настоящего обзора оказалось необходимым развить более подробно сравнительно с прежним устным изложением. Наконец, причиной публикации служит и то, что статья эта изготовляется для напечатания в иностранном химическом журнале, и я считаю неудобным не сообщить ее в то же время в своем отечественном органе». Статья была напечатана в J. pr. Ch., 1892, [2], *45*, 561—580; *46*, 86—106.

[2] (к стр. 471). См. прим. 3 к стр. 465.

[3] (к стр. 472). См. также о формулах бензола наст. том, стр. 815.

[4] (к стр. 473). Дамбоза — мезо-инозит, т. пл. 218—219°.

[5] (к стр. 481). Эта реакция, т. е. окисление замещенного циклогексанона в замещенную адипиновую кислоту, была Марковниковым в дальнейшем изучена подробно (ЖРХО, 1903, *35*, 226—253).

[6] (к стр. 482). Как было впоследствии показано Н. М. Кижнером (ЖРХО, 1896, *26*, 375), при восстановлении бензола иодистоводородной кислотой происходит изомеризация шестичленного цикла в пятичленный, в результате чего образуется смесь метилциклопентана и циклогексана. Частично, но в значительно меньшей степени, такая изомеризация циклов происходит и при действии иодистоводородной кислоты на гомологи бензола. Изомеризацию семичленного цикла в шестичленный под действием иодистоводородной кислоты наблюдал Марковников при восстановлении иодциклогептана (иодистого суберила), в результате чего образовался метилциклогексан (см. наст. том, стр. 520, 561 и сл.). Что касается возможности выделения из нефти индивидуальных углеводородов путем фракционной разгонки, то можно считать в настоящее время, что эта задача разрешена только для углеводородов низкого молекулярного веса. С повышением молекулярного веса и увеличением числа возможных изомеров задача разделения нефтяных углеводородов только фракционированием становится исключительно трудной и при современном состоянии лабораторной техники еще невозможной.

[7] (к стр. 483). Эти константы относятся к метилциклопентану, а не к циклогексану (см. предыдущее примечание об изомеризации при действии иодистоводородной кислоты на бензол).

[8] (к стр. 486). Ср. наст. том, стр. 231.

[9] (к стр. 489). В статье в ЖРХО (см. прим. 1 к стр. 471) это место было изложено более подробно: «Из других предельных производных нафтенов группа одноосновных кислот $C_nH_{2n-2}O_2$, повидимому, наиболее богата представителями. Они встречаются в небольшом количестве в нефти и в первый раз были извлечены едким натром из неочищенных погонов керосина Эйхлером (W. Eichler, Bull. Soc. natur. Moscou, 1874, *48*, 289), который принял их за кислоты жирного ряда. Потом Гелль и Мейдингер (K. Hell, E. Medinger, Ber., 1874, *7*, 1216) нашли в валашской нефти кислоту $C_{11}H_{20}O_2$ и назвали ее петролейной. Они не признавали в ней присутствия карбоксильной группы, что было затем опровергнуто исследованиями моими и Оглоблина. К тем же результатам впоследствии пришел и Креммер. Нафтеновые кислоты нефти представляют смесь многих кислот. Точка кипения высших гомологов лежит далеко за пределами ртутного термометра, и замечательно, что, подобно углеводородам, высшие гомологи, повидимому, лишены способности кристаллизоваться. Дестилляты, перегоняющиеся при 100 мм давлении при 300—360°, не кристаллизуются даже при охлаждении. Исключение составляет пока только простейшая кислота, полученная в чистом виде из бензойной».

[10] (к стр. 490). Ср. Н. Я. Демьянов, ЖРХО, 1892, *24*, 346.

[11] (к стр. 490). Циклогексанкарбоновая (гексагидробензойная) кислота имеет следующие свойства: т. пл. 29—30°; т. кип. 232—233°, $d_4^{38} = 1,0251$; $n_D^{38} = 1,4520$. Таким образом, препарат, полученный Марковниковым, следует, повидимому, считать чистым, в отличие от упоминаемых Марковниковым препаратов Аскана и Демьянова.

[12] (к стр. 491). Как показали дальнейшие исследования, нафтеновые кислоты, содержащиеся в нефти, преимущественно содержат пятичленные кольца и являются гомологами циклопентанкарбоновой кислоты. См. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, Изд. АН СССР, М—Л., т. I, 1941, стр. 579 и 590.

[13] (к стр. 492). Ср. также исследования по дегидрополимеризации: С. С. Наметкин, Избр. труды, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 600—624.

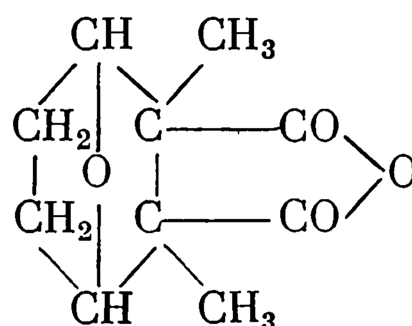
[14] (к стр. 493). Увитиновая кислота — 5-метилизофталевая (толуол-3,5-дикарбоновая) кислота.

[15] (к стр. 498). Как показали Фаворский и его ученики (см., например, ЖОХ, 1936, *6*, 720), в шестичленном кольце невозможно существование ацетиленовой связи или двух кумулированных двойных связей (алленовая группировка). В результате перегруппировки образуется система с сопряженными двойными связями.

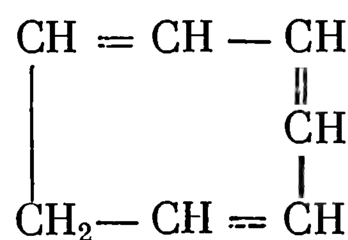
[16] (к стр. 499). Строение ментола — . В результате его дегидратации образуется Δ^3-ментен — , который отвечает формуле II Марковникова.

[17] (к стр. 499). Строение лимонена следующее: — . Формула — , приводимая выше Марковниковым, отвечает β-фелландрену.

[18] (к стр. 504). Строение кантаридина следующее:



[19] (к стр. 511). Тропилиден Мерлинга (или трополидин), как было показано Вилльштеттером (Ann., 1901, *317*, 204, 269), имеет строение циклогептатриена:



[20] (к стр. 511). Бензолейновая кислота — Δ^2-тетрагидробензойная кислота.

[21] (к стр. 512). См. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 1893, *25*, 125.

[22] (к стр. 515). Вопрос о скачкообразном переходе от ароматических углеводородов к циклогексановым Марковников более подробно рассмотрел в своей работе «Исследования в области циклических соединений из ряда гексаметиленов или нафтенов» (ЖРХО, 1898, *30*, 59—99; 151—194). Напомнив, что он ранее, вместе с Байером, готов был принять для бензола диагональную формулу Клауса, Марковников далее пишет: «Ныне Байер оставил этот взгляд, заменив

его своей центрической теорией, мало удачной, но мы думаем, что в термических данных мы находим ныне для прежнего объяснения новое и притом весьма веское подкрепление.

Еще Стоман и Лангбейн заметили, что разница в теплотах горения бензола и C_6H_8 равняется теплоте горения частицы водорода. Между тем несомненно, что на присоединение H_2 к бензолу должна тратиться некоторая энергия. Это мы и видим в переходах от C_6H_8 к C_6H_{10} и к C_6H_{12}. В этих случаях недостающие 23,5 Cal (69,8—45,3)*, можно сказать, выражают алгебраическую сумму энергий, потраченных на разрыв вторичной связи двух углеродных атомов и на присоединение к ним двух атомов водорода. Если же при переходе бензола в терпен (дигидробензол) поглощается такое значительное количество энергии, то это становится совершенно понятным, лишь принимая во внимание, что при этом из частицы весьма прочной и устойчивой получается частица несравненно менее прочная.

Продолжая наши соображения, приходим к выводу, в котором сходятся термические и химические наблюдения. Если допустим, по всем соображениям, весьма возможное предположение, что диагональные связи тождественны или очень близки к циклической по количеству затраченной в них энергии, то разрыву каждой из них должно отвечать 14,0 Cal. Прибавив к этому разницу 45,3 Cal, найденную для H_2 в непредельных соединениях, получаем 839,1 Cal — величина, которая должна бы отвечать теплоте горения C_6H_8. Но ей отвечает 848,5 Cal. Этот избыток 9,4 Cal является как *результат внутренней перегруппировки в виде потраченной энергии при переходе более устойчивого бензола в менее устойчивый* C_6H_8, и так называемый *дигидробензол*, или, правильнее, терпен, по сравнению с бензолом является телом как бы эндотермическим.

Эти соображения в достаточной мере показывают, что, принимая, как то требуют прямые наблюдения, перегруппировку внутри бензольного ядра вслед за разрывом одной пара-связи, нет никакой необходимости в новых гипотезах о какой-то особой потенциальной энергии в частицах ароматических соединений, что хотят выразить центрическими и другими подобными им формулами. Такие гипотезы логически приводят к так же мало вероятному, как и мало обоснованному, предположению, что химизм углерода в ароматических соединениях проявляется в иной форме, чем в рядах парафиновых и циклических**.

Наука тогда нуждается в новых гипотезах, когда старые теории не в состоянии объяснить существующих явлений. Так случилось в последнее время с тео-

---

* Так в оригинале.—*Ред.*

** См. также V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 55.

рией строения, когда к прежде известным и ею не объясняемым изомерам прибавилось значительное число новых. Явилась стереохимическая гипотеза с малоудачным прибавлением в форме cis- и trans-изомерии. Несмотря на то, что новая теория далеко не вполне оправдывается фактами и требует дальнейшего развития, тем не менее она содержит в себе несомненные признаки истины, дающие ей право на существование: она предвидит новые явления и в известной сфере подтверждается опытом. Ничего подобного мы не видим в теориях осциляционной, центрической, потенциальной и т. п. Они только изображают или живописуют явления словами, и уже в разнообразии их выражается их слабость. Выражая свойственное человеческому уму стремление разгадать непонятное, они, в сущности, ничего не объясняют, и так как эти так называемые теории появляются исключительно в среде германских химиков, то мы можем припомнить слова их знаменитого поэта

«Wo uns der Gedanken fehlt,
Dann kommt das Wort zur Hülfe»,

и... оставаться в пределах фактов».

[23] (к стр. 519). Густавсон открыл способ получения циклопропана и его гомологов действием цинка на двугалоидопроизводные предельных углеводородов (ЖРХО, 1887, *19*, 492). Метод Фрейнда заключался в действии натрия на триметиленбромид.

[24] (к стр. 519). Это утверждение Марковникова, очевидно, явилось результатом какой-то библиографической ошибки. В своей работе «Исследование суберона» (наст. том, стр. 540) Марковников правильно указывает, что циклобутандикарбоновая кислота, полученная им и Крестовниковым, была первым циклическим соединением с твердо установленным строением и не содержащим в цикле шести атомов углерода. В немецком реферативном журнале Centr. за 1881 год в № 8 от 23 февр. (стр. 117—119) напечатан подробный реферат статьи Марковникова и Крестовникова 1880 года и приведена их формула циклобутандикарбоновой кислоты, а *позднее* — в № 43 от 26 окт. (стр. 678) реферировано датированное 1881 годом краткое сообщение Фрейнда о получении триметилена, причем о циклическом строении этого соединениия нет никакого упоминания. Приоритет Марковникова признается и за рубежом, см., например, статью Р. Фьюзона «Алициклические соединения и теория напряжения» в известной монографии по органической химии под редакцией Г. Гильмана (H. Gilman, Organic chemistry, Editorin-chief, New-York, 2 ed., 1944, v. I, p. 67).

[25] (к стр. 520). Это первое упоминание об изомеризации семичленного цикла в шестичленный (ср. наст. том, стр. 557).

Гептанафтеновая кислота (гексагидробензойная)

[1] (к стр. 523). Для выяснения природы нафтеновых кислот и их связи с соответствующими углеводородами Марковников шел двумя путями: проводил восстановление выделенных кислот иодистоводородной кислотой в углеводороды и осуществлял встречный синтез путем восстановления ароматических кислот. Настоящее исследование является примером работ по восстановлению ароматических кислот. Предварительное сообщение об этой работе было сделано 6 января 1890 г на заседании секции химии Восьмого съезда русских естествоиспытателей и врачей (ЖРХО, 1890, *22*, 82), затем на заседаниях Отделения химии Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии 1 ноября 1890 г. [ЖРХО, 1891, *23*, (2), 3] и 24 сентября 1892 г. [ЖРХО, 1892, *24*, (2), 201].

Как показали последующие исследования, в особенности работы Зелинского, в нефти содержатся преимущественно кислоты с пятичленным и в меньшем количестве с шестичленным циклом.

Получив циклогексанкарбоновую кислоту, Марковников перевел ее обратно в бензойную нагреванием с безводной сернокислой медью, чтобы доказать наличие в ней шестичленного кольца, получил и изучил амид, сложный эфир и различные соли этой кислоты. По своим константам препарат циклогексанкарбоновой кислоты, полученный Марковниковым, был весьма чистым. В последующих работах Марковников широко использовал реакцию восстановления металлическим натрием в спиртовой среде и для синтеза других гексагидроароматических кислот.

Исследование суберона

[1] (к стр. 540). По этому вопросу Марковников опубликовал несколько предварительных сообщений, начиная с 1890 г. (ЖРХО, 1890, *22*, 77; С. г., 1890, *110*, 466; 1892, *115*, 462). В настоящем томе исправлен ряд опечаток, на которые указал Марковников (ЖРХО, 1893, *25*, 564). Статья Марковникова состоит из двух частей, озаглавленных: «Часть первая» и — вместо «Часть вторая» — «Окончание».

Несмотря на то, что семичленный циклический кетон — циклогептанон (суберон) был впервые получен еще в 1836 г., лишь в результате исследований Марковникова было убедительно показано, что суберон имеет семичленное кольцо. В своей работе Марковников правильно указывает на то, что предубеждение против самой возможности существования иных циклов, кроме шестичленных, было настолько сильно среди большинства химиков того времени, что оно мешало правильному толкованию фактов. Лишь работами Марковникова были заложены основы химии циклогептана. Им был разработан метод синтеза суберона; действием на него пятихлористого фосфора был получен 1,1-дихлорциклогептан; впервые суберон был восстановлен в соответствующее оксипроизвод-

ное циклогептанол (суберильный алкоголь), из которого синтезированы хлор- и иодциклогептаны (хлористый и иодистый суберилы); был получен оксим циклогептанона, а восстановлением последнего — циклогептиламин. Далее Марковников детально исследовал переход от иодциклогептана к предельному углеводороду и убедительно показал, что при действии цинка и минеральной кислоты получается циклогептан (который был получен впервые), а при действии иодистоводородной кислоты происходит изомеризация семичленного кольца в шестичленное и вместо циклогептана образуется метилциклогексан. Это наблюдение следует считать одним из первых, относящихся к изомеризации циклических систем, и, таким образом, *Марковников является пионером в области исследования взаимных превращений циклов*. Марковниковым было также показано, что изомеризация семичленного цикла в шестичленный происходит также и при действии брома в присутствии бромистого алюминия на циклогептан, в результате чего образуется пентабромтолуол. Помимо циклогептана, Марковников получил также непредельный углеводород циклогептен (суберилен) отщеплением иодистого водорода от иодциклогептана и 1,2-дибромциклогептана (бромистый суберилен). Окислением суберона была получена пимелиновая кислота. Это исследование Марковникова убедило химиков в возможности существования соединений с семичленным углеродным кольцом.

О возможном содержании циклогептана в нефти см. стр. 428.

Дальнейшие работы Марковникова над производными циклогептана см.: ЖРХО, 1895, *27*, (2), 4—5; 285—293; 1901, *33*,(2), 116; 1902, *34*, 839; 904—916 и др.

[2] (к стр. 540). См. наст. том, стр. 433, 435, 450.

[3] (к стр. 557). Метилциклопентан (метилпентаметилен) имеет т. кип. 71,81°, а циклогексан (гексаметилен) 80,75°. Ср. также прим. 6 к стр. 482.

[4] (к стр. 558). В оригинале опечатка — d_{20}^{20}. В экземпляре журнала в библиотеке химического факультета Московского университета исправлено на d_0^{20} и на полях написано: «В. Марковников по черновой». Исправление сделано также в статье ЖРХО, 1902, *34*, 904—916.

[5] (к стр. 560). См. предыдущее примечание.

[6] (к стр. 571). См. также Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, Изд. АН СССР, М., т. I, 1954, стр. 175.

Метилпентаметилен и некоторые его производные

[1] (к стр. 577). Эта работа является примером исследований Марковникова по получению различных химических производных из углеводородов, выделенных из нефти, с параллельно проводимыми превращениями на базе синтетических препаратов. Работа проводилась уже тогда, когда Зелинский осуществлял свои синтезы углеводородов, во многом способствовавшие выясне-

нию природы нефтяных углеводородов. В ней подводятся итоги предыдущим исследованиям Марковникова, о чем он достаточно подробно говорит в тексте.

Марковниковым были осуществлены следующие превращения.

Исходя из синтетического 3-метилциклопентанона был получен оксим и далее амин; восстановлением исходного кетона был получен соответственный циклический алкоголь 3-метилциклопентанол и из него иодид. Метилциклопентан был получен восстановлением иодида цинк-медной парой, а также действием иодистоводородной кислоты на метилциклопентанол. Кроме того, он был получен в результате изомеризации шестичленного кольца в пятичленное при действии иодистоводородной кислоты на хлорциклогексан и на аминоциклогексан (амидонафтен). Из нефтяного метилциклопентана (содержащего в качестве примеси от 10 до 40% н. гексана) Марковников получил третичное нитросоединение, восстановлением которого был сперва получен амин — 1-амино-1-метилциклопентан, а из этого амина действием азотистой кислоты — 1-метилциклопентанол-1 с примесью 1-метилциклопентена-1 и из него соответственный хлорид. Одновременно с третичным нитропроизводным был получен вторичный нитропродукт, который был восстановлен во вторичный амин. Все эти реакции являются примерами химического использования нефтяного углеводорода.

[2] (к стр. 579). В оригинале опечатка — «метилгексаметилен».

[3] (к стр. 598). В оригинале опечатка — «Pt».

Исследование строения гептанафтиленов и некоторых производных

[1] (к стр. 608). В этой работе Марковников вновь ставит один из вопросов, рассмотренных им более 30 лет до этого в докторской диссертации, а именно вопрос об отщеплении элементов галоидоводородных кислот от галоидных производных углеводородов и элементов воды от алкоголей, а также вопрос о порядке присоединения элементов воды и галоидоводородных кислот к кратной связи. Однако в качестве объектов исследования Марковников в данной работе избрал циклические олефины и циклические галоидопроизводные и алкоголи. Его интересовало влияние заместителей в кольце, в частности влияние метильной группы, на протекание этих реакций. Следовательно, рассматривалось уже взаимное влияние атомов, более отдаленных друг от друга, т.е. более тонкие элементы взаимного влияния атомов. Естественно, что в этих случаях еще более следует говорить не об исключительном, а лишь о преимущественном протекании реакции по указанной Марковниковым схеме.

Правило, сформулированное Марковниковым, заключается в том, что в случае β-двузамещенных циклических соединений отщепление элементов воды или галоидоводородной кислоты протекает так, что водород берется от метиленовой

группы, более удаленной от метильной группы кольца. Присоединение же элементов галоидоводородной кислоты или воды к двойной связи происходит так, что водород присоединяется также к углероду, более удаленному от метильного заместителя.

Вопросу о строении и химических реакциях метилциклогексенов (гептанафтиленов) посвящен ряд работ Марковникова, в частности большая работа, опубликованная в ЖРХО, 1903, *35*, 389—399; 1904, *36*, 39—62.

[2] (к стр. 632). В оригинале опечатка — $C_{14}H_{24}Br_2$.

[3] (к стр. 633). А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 336.

ПРИЛОЖЕНИЕ I. РЕЧИ В. В. МАРКОВНИКОВА

Современная химия и русская химическая промышленность

[1] (к стр. 637). Свою речь Марковников произнес 12 января 1880 г. в торжественном собрании Московского университета; очевидно, что она была отпечатана заранее. Логическим продолжением этой речи являются его статьи по вопросам таможенного тарифа, объединенные в брошюре «Несколько слов по поводу пересмотра таможенного тарифа» (1891). В примечаниях будут приведены из этой брошюры отдельные выдержки, дополняющие мысли, высказанные Марковниковым в его речи.

В речи Марковникова основной интерес представляют его общие положения о развитии химии и химической промышленности в России и об их взаимной связи, тогда как приводимый в ней фактический и особенно цифровой материал менее ценен ввиду того, что частично он был почерпнут из недостаточно надежных источников. Указания на некоторые неточности и сомнительные данные сделаны в примечаниях П. М. Лукьянова, которые, в отличие от примечаний редакторов, отмечены инициалами их автора или ссылками на его труд «История химических промыслов и химической промышленности в России» (сокращенно — Ист. хим. пром.).

[2] (к стр. 639). В такой безоговорочной форме это положение, конечно, ошибочно, но, очевидно, Марковников, так же как Бертело, которого он цитирует, имеет в виду *синтез* организмов растений и животных.

[3] (к стр. 639). Перевод: «Химия творит свой объект».

[4] (к стр. 639). В брошюре о тарифах (стр. 5) сказано: «В химической промышленности нынче с элементарною химическою подготовкой далеко не двинешься. То же самое можно сказать и о некоторых важных отраслях мануфактурной промышленности, стоящих в тесной связи с химией. Химик-колорист на ситцевой или шелковой фабрике, вынесший из учебного заведения познания, не выходящие за рамки кратенького учебника и не имевший достаточной лабора-

торной практики, не пойдет в большинстве случаев в своей технической практике дальше повторения готовых иностранных рецептов, внутренний смысл которых ему даже иногда и непонятен; пополнить же недостатки своей научной подготовки при занятиях на заводе или фабрике в большинстве случаев уже невозможно просто по недостатку времени».

[5] (к стр. 642). В оригинале ошибочно «В 1867 г.».

[6] (к стр. 642). Ф. Ф. Бейльштейн.

[7] (к стр. 643). Перевод: «вне конкурса».

[8] (к стр. 645). Ализарин, как известно, является *диокси*антрахиноном.

[9] (к стр. 646). Марковников, объясняя, почему Россия не могла с выгодой воспользоваться открытием синтеза ализарина, указывает лишь на недостаточность развития в ней образования и науки и, кроме того, неправильно считает это развитие основным критерием культуры народа. Он не учитывает общего отставания России того времени от других капиталистических стран в экономическом развитии, не учитывает того, что в отличие, например, от Германии, Россия была страной аграрной. Экономическое отставание России обусловливало отставание в развитии русской промышленной техники. Поэтому «выгоды» из замены естественных продуктов искусственными в первую очередь могла извлечь Германия, но не Россия.

[10] (к стр. 647). В оригинале ошибочно «в 1867 г.». Первый съезд русских естествоиспытателей, на котором было принято решение о создании Русского химического общества, происходил в Петербурге с 28 декабря 1867 г. по 4 января 1868 г. В вечернем собрании 3 января 1868 г. «члены химического отделения определили просить об утверждении *русского химического общества*, ходатайство о чем и представили в общее собрание Съезда». 4 января Съезд единодушно выразил свое согласие с решением химического отделения.

[11] (к стр. 653). Повидимому, здесь имеется в виду сочинение Д. Тимирязева «Обзор развития главнейших отраслей промышленности и торговли в России за последнее двадцатилетие (с 1854 по 1874 г.)», СПб., 1876 (*П. Л.*)

[12] (к стр. 653). Всего, судя по приведенным цифрам, должно быть 5433 млн. рублей.

[13] (к стр. 654). Приводимая цифра более соответствует данным за 1875 г.

[14] (к стр. 656). В 1865 г. по другим данным, приводимым Марковниковым (см. таблицу на вклейке), ввезено серной кислоты вместе с ее солями (медным, железным и цинковым купоросом) на 121 тыс. руб., а в 1876 г. почти на 304 тыс. руб. Указываемые цифры ввоза для 1865 г.— 243 тыс. руб. (без солей серной кислоты) и для 1876 г.— почти на млн. руб. никак не согласуются с данными таблицы. В действительности серной кислоты было ввезено меньше: в 1876 г. всего лишь на 140 тыс. руб. См. П. М. Лукьянов, Ист. хим. пром., т. II, М., 1949, стр. 572.

[15] (к стр. 657). Утверждение Марковникова о выгоде для России способа Леблана является спорным. Упоминаемый Марковниковым другой способ получения

соды, очевидно — аммиачный, применявшийся на заводе Лихачева (Казанск. губ.), не мог удержаться из-за дороговизны аммиака и акциза на соль. См. П. М. Лукьянов, Ист. хим. пром., т. II, М., 1949, стр. 669—670.

[16] (к стр. 659). В действительности в 1870-х годах в России работало несколько заводов по приготовлению ультрамарина: Гинтера—в Тульской губ., Веге—в Петербургской, Санина — в Калужской и другие (*П. Л.*).

[17] (к стр. 659). В России в 1860-х годах, кроме хромпикового завода в Вятской губ. (подразумевается завод П. Я. Ушкова), хромпик изготовляли и на других заводах. См. П. М. Лукьянов, Ист. хим. пром., т. III, М., 1951, стр. 84—86.

[18] (к стр. 659). Синькали в 1870-х годах изготовляли также и на химических заводах, на таком крупном, как Шлиппе, и других. На Политехнической выставке в 1872 г. в Москве синькали экспонировало 14 заводов. См. П. М. Лукьянов. Ист. хим. пром., т. III, М., 1951, стр. 114—117.

[19] (к стр. 663). Промышленность применяла в основном древесную уксусную кислоту, которая в России изготовлялась в достаточном количестве и стоила почти столько же, как и привезенная из-за границы. Таким образом, акциз на этиловый спирт не дожен был влиять на стоимость технической уксусной кислоты. См. П. М. Лукьянов, Ист. хим. пром., т. III, М., 1951, стр. 517—519.

[20] (к стр. 666). В брошюре о тарифах (стр. 30 и 28) сказано: «Из России вывозится масса спирта, но все химические продукты из него мы получаем из Германии; у нас же на многие из них наложен строгий запрет в форме высокого акциза на спирт... такие вещества, как эфир, хлороформ, имеющие обширное применение в медицине, а частию и в технике, при нашем дешевом спирте и при первоначальной поддержке пошлиной, могли бы в непродолжительном времени сделаться даже предметом вывоза».

[21] (к стр. 668). В брошюре о тарифах (стр. 6) говорится: «...теперь не редки случаи поступления на завод бывших студентов университета. Не так давно это бывало только в виде исключения, потому что на них смотрели как на теоретиков, к практике не подготовленных. Оказывалось, однако, что эти теоретики очень скоро догоняли технологов, практиковавших в своих учебных заведениях на их игрушечных заводиках... Уровень образования наших техников-химиков теперь, конечно, несравненно выше, чем это было в 60-х годах, но он еще далеко не удовлетворяет запросу нашей промышленности даже в нынешнем ее положении, что и побуждает, к сожалению, обращаться к иностранным техникам».

[22] (к стр. 669). В брошюре о тарифах (стр. 7) говорится: «Чтобы стать твердо на ноги, чтобы рост ее (химической промышленности.— *Ред.*) был солиден и прочен, она должна во всех случаях стремиться к переработке отечественного сырья. Исключения могут быть допущены только в особых, немногих, случаях, когда добывание сырья сопряжено с особыми, не преодолимыми в на-

стоящее время, экономическими условиями. Каждое производство, находящееся в зависимости от иностранного сырья, существует в известной степени непрочно».

[23] (к таблице на вклейке). Повидимому, эта цифра должна быть в графе не рублей, а пудов.

Двадцатипятилетие Русского химического общества

[1] (к стр. 677). 6 ноября 1893 г., в день 25-й годовщины первого заседания Русского химического общества, в актовом зале Петербургского университета состоялось экстренное общее собрание Русского физико-химического общества, посвященное 25-летию со времени его основания. Заседание открыл Менделеев. С речами выступили Бекетов, Меншуткин и Бейльштейн. Речь Марковникова, так же как и речи Шишкова и Осипова, не была произнесена и напечатана в журнале по рукописи.

[2] (к стр. 678). Марковников имеет в виду помещенную в настоящем томе речь «Современная химия и русская химическая промышленность».

[3] (к стр. 680). После поражения царской России в Восточной войне 1853—1856 гг., перед лицом складывавшейся революционной ситуации царизм вынужден был отказаться от сохранения в неприкосновенности старого феодально-крепостнического строя и пойти на ряд реформ, в том числе и в области высшего образования. В этом отношении правительство пошло навстречу требованиям либеральной профессуры с целью опереться на нее в борьбе против революционных выступлений студенчества. К реформе системы образования, так же как и к остальным реформам, царизм вынуждала также и «сила экономического развития, втягивавшего Россию на путь капитализма» (В. И. Ленин. Соч., т. 17, 4-е изд., стр. 95). Однако было бы ошибочно считать, как это делает Марковников, что правительство «стало во главе прогрессивного движения», да и слова об «открытых настежь дверях для науки и знания» являются явным преувеличением. Марковников, подобно ряду своих современников, был во власти искусственно создававшейся официальными историками иллюзии, что путь, на который вступила Россия с конца 1850-х годов, определен был лишь доброй волей ее «державного вождя» Александра II.

[4] (к стр. 684). Марковников ошибочно зачисляет в эту группу химиков Купера, который сошел с научного поприща уже в 1858 г.

[5] (к стр. 684). См. прим. 31 к стр. 54.

[6] (к стр. 684). В оригинале ошибочно: «в 1864—1865 гг.».

[7] (к стр. 684). Развернутый анализ роли Бутлерова в создании и развитии теории химического строения Марковников дал в речи «Воспоминания и черты из жизни и деятельности А. М. Бутлерова». Приводим соответствующую часть этой речи (все подстрочные примечания принадлежат комментатору):

«Рассмотрение опытной части трудов Ал. М. не входит в нашу настоящую задачу*; мы ограничимся лишь теорией, но должны заметить, что все его работы стоят в тесной связи с теорией. Между ними мы почти не найдем таких, которые дают лишь фактический материал для будущего науки; напротив, каждая из них разрешала тот или другой частный теоретический вопрос. Но помимо этого его влияние на развитие и установку господствующей ныне теории было так велико, что эту часть его деятельности необходимо рассмотреть отдельно. Посмотрим же теперь, как сформировался в нем ученый, ставший во главе современного теоретического направления в химии.

Мы видели, что под влиянием советов Зинина Ал. М. отправился заграницу, уже подготовленный чтением сочинений Жерара и Лорана к принятию их учений. Не удивительно, что при его ясном взгляде и способности относиться без предубеждения ко всему новому, имеющему рациональные основания, Ал. М. окончательно перешел в новый лагерь химиков, как скоро ему удалось ближе познакомиться с их вполне сформированным учением, хотя еще и не усвоенным большинством. Бутлеров стал в 1858 году не только полным приверженцем унитарной системы и теории типов, но даже выступил защитником их против идей, которые он тогда находил преждевременно подрывавшими взгляд Жерара на внутренний смысл так называемых рациональных химических формул. В это время появилась статья Купера под заглавием: *Новая химическая теория*. В ней Купер доказывает 4-х-атомность углерода и указывает на необходимость при определении конституции органических соединений обращать внимание на отдельные элементы, составляющие частицу, и на способ их связи между собою. Нечто подобное высказал и Кекуле в том же году. Но между тем как Кекуле довольствуется главным образом построенной им схемой, выражающей накопление углеродных атомов в сложных радикалах, Купер идет гораздо дальше и дает примеры приложения его идей к формулам алкоголей, эфиров и кислот. Взглянув на эти формулы, мы не найдем никакого отличия от современных формул**. Для исто-

* Однако в рукописном тексте речи Марковникова, обнаруженном Ю. С. Мусабековым в Московском отделении Архива Академии наук СССР (ф. 474, оп. 1, № 59/1), имеется подробная характеристика и экспериментальных работ Бутлерова.

** Внешнее сходство формул Купера, в которых черточками или пунктиром были показаны связи атомов друг с другом, с формулами химического строения бесспорно. Но между теми и другими имеется и существенное различие: формула Купера, которую он приписывал какому-либо веществу, представляла лишь одну из возможных формул, соответствующих эмпирическому составу этого соединения и валентности входящих в его молекулу элементов. Формулы Купера никак не основывались на химических свойствах изображаемых ими соединений. Поэтому наряду с правильными формулами у Купера так же часто встречаются

рии, которая должна беспристрастно отдать каждому свое, в высшей степени интересен взгляд Вюрца на идеи обоих авторов. «Это воззрение автора (т. е. Купера),—говорит Вюрц,—гораздо шире идей, высказанных Кекуле... Я должен заметить еще, что идеи Купера я нахожу остроумными и удобоприемлемыми, если их освободить от некоторых вводных гипотез и некоторой неясности их изложения... Вообще я нахожу формулы Купера слишком произвольными и чересчур удаленными от опыта. Мы не имеем претензии выражать нашими рациональными формулами внутреннюю конституцию соединений. Эти формулы должны выражать лишь реакции, т. е. факты, доступные для опыта и им доказанные. В этом их выгода. В формулах Купера, напротив, каждый атом имеет свое место, определяемое не только его атомностью, но еще, я не знаю, каким-то притяжением, электрическим или полярным. Тут слишком много гипотез и было бы ошибочно представлять нам все это в виде закона и изображать пророков. В этом отношении Кекуле, который, мне кажется, лучше понял смысл и значение высказанных им идей, сказал весьма благоразумно в конце своего мемуара: «*Что касается до меня, то я придаю лишь второстепенное значение подобного рода соображениям*»»*. Я обращаю ваше особое внимание на последние слова.

В том же приблизительно духе критикует Купера и Бутлеров. Но его взгляд отличается более глубоким философским направлением. Он подробно разбирает вопрос о том, в чем должна состоять химическая теория, каковы должны быть ее отношения к современному положению науки, а также к предшествовавшим и будущим теориям. В этой замечательной статье мы не найдем, однако, полного согласия между Бутлеровым, с одной стороны, и Кекуле с Вюрцем, с другой. Между тем как эти два химика, строго придерживаясь принципов, установленных Жераром, допускают дальнейшее развитие наших теоретических понятий лишь в направлении, указанном Жераром, Бутлеров уже тогда находит возможным некоторое изменение основных положений теории Жерара, но думает, что в общем ее объеме она еще удовлетворяет требованиям науки. Известно, что этот реформатор учил, что химическими формулами можно выражать лишь химические реакции, которые показывают нам вещество в моменты его изменений, конституцию же химических соединений, т. е. внутреннюю постройку их частиц, можно изучать только с помощью физических свойств, наблюдаемых в момент химического покоя вещества. Бутлеров об этом говорит следующее: «Хотя

формулы и ошибочные. По поводу формулы глицерина (который Купер представляет как 1, 1, 3-триоксипропан) Бутлеров писал в 1858 году: «Количество сродств, действующих при образовании сложного тела, повидимому, не обусловливает необходимости непременно такого распределения» (Соч., I, стр. 42). На произвольность и «удаленность от опыта» формул Купера указывал, как будет видно ниже, и Вюрц.

* A. Wurtz, Rép. chim. pure, 1858, *1*, 49.

типические формулы могут выражать только двойные разложения, а не внутреннюю конституцию тел, но из этого еще не следует, что эта конституция никогда не будет известной, и я думаю даже, что сам Жерар, заявляя невозможность выражать нынешними формулами молекулярное строение, не думал, что распознавание этого строения останется невозможным навсегда. Новые открытия позволяют нам идти далее прежнего в наших теоретических взглядах...»*. А свой взгляд на этот предмет он выражает так: «Экспериментальные исследования дадут нам основание для настоящей химической теории, и она будет математической теорией для молекулярной силы, которую мы называем химическим сродством. Но так как сродство служит причиной не только химических превращений, но также и определенной группировки элементарных атомов в сложных частицах, то это сродство должно быть изучаемо не только во время вызываемого им молекулярного движения, но и в состоянии равновесия»**. Другими словами, он признает в принципе возможность выражения конституции химическими формулами и думает, что к распознанию конституции могут вести не только одни физические исследования тел, но также изучение их химических превращений. В этом нельзя не заметить крупного шага вперед сравнительно со взглядом Жерара и его последователей.

Припомним теперь, что эти идеи были высказаны Ал. М. в конце 1858 года т. е. чрез полгода после того, как он, по его словам, в качестве ученика, поехал в Германию и Францию доучиваться. Невольно является вопрос: мог ли ученик в столь короткое время не только вполне усвоить наставления учителей, но даже пойти дальше их? Я угадываю, Мм. Гг., ваш отрицательный ответ... Я уже высказал достаточно ясно, какое значение придаю общению Ал. М. с представителями западной науки, и теперь, не опасаясь упрека в излишнем патриотизме, скажу, что, преклоняясь перед иностранными авторитетами, нет надобности повергаться во прах, принижаться. Обстоятельства сложились так, что мы не можем ожидать вполне беспристрастной оценки заслуг наших ученых со стороны Запада, в особенности если там приходится решать между своим соотечественником и русским. Справедливая оценка, к сожалению, может исходить только от нас. И мы скажем: не учеником поехал Бутлеров заграницу; это он может говорить о себе из скромности, но мы видим, что то был окончательно сформировавшийся ученый, вполне обнимающий свою науку. Духовное соприкосновение с западными собратьями явилось лишь толчком, той внешней силой, которая была необходима, чтобы вызвать к деятельности таившиеся в нем его собственные силы.

* Статья Бутлерова была напечатана на немецком языке. Перевод Марковникова в стилистическом отношении отличается от более современного перевода в т. I Сочинений Бутлерова (стр. 38).

** А. М. Бутлеров, Соч. I, стр. 37.

Прошло два года. Первые неопределенные попытки высвободиться из оков схематической теории типов не привели ни к каким результатам. Купер замолчал после направленных против него нападений. Кекуле в изданной им в 1861 году органической химии остается строгим последователем учения Жерара, прибавив, впрочем, еще сложные и смешанные типы, что только затемнило первоначальную идею, но рациональные формулы для него попрежнему не служат для выражения конституции, а лишь указывают двойные разложения.

В это время молодой казанский химик, только что произведенный в ординарного профессора, продолжает все глубже и глубже вдумываться в догматы своей химической веры, сравнивает ее с прежними учениями и их видоизмененными современными остатками, осматривается в массе ежедневно появляющихся новых открытий и все более и более убеждается, что пророки, которых он слушал, смотрят на сущность химических явлений односторонне, и вот результатом его размышлений является новая теория. В 1861 г. Ал. М. едет на съезд немецких естествоиспытателей в Шпейере и там в химической секции читает свою статью под скромным названием: «Нечто о химическом строении тел»*. Он начинает прямо с заявления, что теоретическая сторона науки не соответствует более ее фактическому развитию и мы не можем уже довольствоваться объяснениями, которые дает типическая теория. Нужно было иметь достаточно смелости в то время, чтобы сказать, что многие вновь открытые факты указывают на справедливость иных взглядов Берцелиуса, тогда уже всеми оставленных, за исключением Кольбе. Он признает также теперь справедливость многого, что недостаточно ясно выразил в своем мемуаре Купер. Типические формулы, как совершенно недостаточные, но по внешности часто сходные с формулами строения, он советует совершенно бросить, дабы не впадать в заблуждение относительно их значения. Таким образом объявлен был полный разрыв с господствующей теорией.

Цитируемый мемуар имеет чрезвычайно важное значение для истории современной теории. Это документ, доказывающий, что Ал. М. был не только первым, кто наметил главные основания нынешнего учения совершенно ясно и определенно, но и развил их настолько подробно, как позволяет объем журнальной статьи. В самом деле, прочитывая ныне этот символ веры теории строения, мы не найдем в нем никакой разницы от тех принципов, которые служат руководством для современных химиков. Мемуар этот интересен еще с той стороны, что в нем окончательно высказался взгляд Бутлерова на то значение, которое, по его мнению, следует придавать химическим теориям; взгляда этого он держался все время. В основе его лежит та мысль, что теория должна вытекать из фактов, которые она желает объяснить, и в границах их она остается справедливой. Являются новые факты, выходящие из сферы, охватываемой теорией, и последняя

---

* На русском языке эта же работа была напечатана под названием «О химическом строении веществ» (А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 68).

уступает место новым более широким обобщениям. «Новое воззрение,—говорит он,—обыкновенно бывает шире предшествующих; оно предпочитается, потому что рассматривает факты с новой стороны и указывает на такие аналогии, которые до того оставались незамеченными, но это не исключает справедливости старых взглядов, пока они не переходят границ принадлежащих им фактов. К сожалению, это часто забывается новой теорией или, вернее, ее прозелитами»*.

Однако новое учение принялось не сразу. Это, впрочем, естественно. Необходимо известное время, чтобы совершилась реакция в умах, чтобы прежние понятия вытеснились новыми, и период переходного состояния обыкновенно бывает тем продолжительнее, чем дольше господствовало известное учение, чем сильнее успело оно укорениться. «Привычка к известному мнению,— говорит Берцелиус,— приводит часто к полному убеждению в его справедливости; она скрывает его слабые стороны и делает нас неспособными принимать доказательства противуположного»**.

Из всех тогдашних химиков только старик Гейнц и молодой приват-доцент Эрленмейер вполне усвоили себе новые взгляды и стали применять их в своих статьях. К ним скоро присоединился еще Вислиценус. Чтобы подкрепить теорию фактами, Ал. М. предпринимает новую работу. Он справедливо думает, по тогдашнему состоянию науки, что для разъяснения строения сложных соединений нужно начинать с изучения его у простейших веществ, и берется за синтез уксусной кислоты, что ему не только вполне удается, но и приводит к открытию более важному: синтетическому получению третичных спиртов. Этот блестящий синтез имел чрезвычайно важное значение. В то время знали уже довольно значительное число алкоголей, но по их химической природе все они относились к ряду обыкновенного спирта. Исследования де-Люиня, Фриделя, Эрленмейера с Ванклиным и Вюрца указали на существование изомерных спиртов, но натура их оставалась неразъясненною, потому что теория типов не давала здесь никакого ответа. Кольбе принадлежит несомненно первенство в этом разъяснении. Но взгляды Кольбе, неудобно выраженные и во многом ошибочные, не находили отголоска у большинства, в особенности еще потому, что он объявил себя противником Жерара и продолжателем идей Берцелиуса. Таким образом предсказание Кольбе о возможности существования трех рядов спиртов прошло не замеченным. Открытие Бутлеровым тримэтилкарбинола в 1864 г. сразу осветило вопрос и расширило наш кругозор в одной из тех групп органических соединений, которая издавна привлекала к себе внимание химиков и где все казалось достаточно разъясненным. От изомерных алкоголей новое понятие об изомерах уже естественным путем перешло и на все органические соединения. Продолжая доставлять

* Ср. А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 68.

** J. J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, ⟨2-te Aufl.⟩, Dresden, Bd. III, 1827, S. 50.

доказательства справедливости теории экспериментальным путем, Ал. М. в то же время пользуется каждым случаем, чтобы пропагандировать и объяснять ее на примерах в частных случаях, и печатает ряд статей в «Zeitschrift für Chemie». Это не могло не вызвать у иных авторитетов скрытого раздражения, так как нередко приходилось указывать ошибочность их рассуждений. Так, в 1863 г. напечатана им длинная статья «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии». В ней он старается примирить представителей двух, повидимому, противоположных лагерей Кекуле и Кольбе, доказывая, что по существу взгляды их во многом сходны и разнятся нередко лишь в способе выражения в формулах. Полагая, что для многих, например для Кекуле, одним из главным тормозов, препятствующих принятию теории строения, служит преклонение перед авторитетом Жерара, он указывает, что и сам реформатор, отвергавший конституционные формулы и предсуществование радикалов в химических сложных частицах, в некоторых случаях вынужден был допустить эти радикалы. В этих статьях Бутлеров указывал также, к каким непоследовательностям и ложным выводам приходят те химики, которые не проводят логически строго основных принципов теории строения. Эта сторона служила поводом к критическим замечаниям, высказанным в нескольких статьях как самим Бутлеровым, так и некоторыми его учениками. Сюда же относятся две статьи, напечатанные в 1864 г.: «О систематическом применении принципа атомности для предсказания изомеров и метамеров», моя статья «О бромиде аллильного алкоголя и изомерии некоторых веществ пропильного ряда» и «Примечания» к ней Бутлерова. В 1865 г. по поводу своей работы с третичными спиртами он разъясняет вопрос о строении углеводородов и алкоголей, указывая на возможность существования изомерных предельных углеводоров и первичных спиртов*, между тем как незадолго Вюрц не признавал возможности изомерии предельных углеводородов, а в другой статье «К вопросу об изомерии акриловой кислоты» он разбирает с точки зрения строения работы Франкланда и Дуппа. В статье «К истории учения о химическом строении» мною было в том же году указано, к каким ошибочным выводам приходил Кекуле в применении теории строения, хотя некоторые химики готовы были, повидимому, приписать ему заслугу введения ее в науку.

Как ни полезны были отдельные разъяснения и указания на способ применения теории к различным отдельным группам органических соединений, но отсутствие последовательного проведения через всю органическую химию, без сомнения, сильно задерживало ее распространение. Мы, непосредственные

---

* Марковников неточно датирует эти работы: изомерия алкоголей была разъяснена Бутлеровым в 1864 году в статье «О третичном псевдобутильном алкоголе» (А. М. Бутлеров, Соч., I, стр. 132 и сл.), а изомерия предельных углеводородов — в том же 1864 году в упомянутой выше статье «О систематическом применении принципа атомности и т. д.» (см. там же, стр. 159).

ученики Ал.М., не чувствовали этот недостаток, но он явственно замечался у большинства других химиков. Чтобы помочь этому, Бутлеров решается написать учебник в этом направлении. Таким образом появилось в 1864 г. «Введение к полному изучению органической химии». Это не учебник в обыкновенном смысле, а конспект подробной органической химии, предназначенный для лиц, уже знакомых с фактической частью науки. Мы, конечно, не можем не гордиться, что у нас, на нашем родном языке, появилось впервые подробное изложение учения, которое в течение четверти столетия продолжает оказывать такие блестящие услуги науке. Мы должны быть особенно благодарны Ал. М. Бутлерову за то, что он, зная, какой ограниченный круг читателей встретит его книга в России, тем не менее не последовал примеру многих русских ученых, и до сих пор печатающих то, что посерьезнее, сначала на иностранном языке. Однако и ему необходимо было озаботиться о более обширном распространении своей книги. Русских химиков было тогда очень мало. В 1867 г. «Введение» издано в Лейпциге на немецком языке. Перевод был сделан в Казани преподавателем земледельческого училища Рёшом. Во время издания я работал в Лейпциге у Кольбе и принимал некоторое участие как в переговорах с издателями, так и в окончательной редакции ее с помощью одного из молодых немецких химиков*.

В интересах науки и моего учителя я не мог не радоваться появлению этого перевода. Прожив два года в Германии и ознакомившись со многими химиками, я убедился, как было необходимо такое издание. Только немногие усвоили тогда новые взгляды во всем их объеме, и мне не раз приходилось слышать от людей, составивших уже себе имя в науке, такие вопросы, которые объяснялись Ал. М. в его элементарном курсе студентам. Особенно памятен мне следующий вопрос, наиболее простой с точки зрения теории строения, поставленный мне Гребе: «Почему хлор в хлористом ацетиле так резко отличается от хлора в хлористом этиле?» Я не могу не вспомнить при этом также о многочисленных и продолжительных дебатах, которые мне приходилось иметь с Кольбе. Мое положение в его лаборатории было несколько иное, чем всех остальных. Уже три года как я был магистром и работал на собственные темы. Уже в первый год по приезде в Германию я убедился, что казанская лаборатория в теоретическом отношении далеко опередила все лаборатории Германии, курсы же лекций были слишком элементарны. Не особенно много также пришлось пользоваться и практическими указаниями у профессоров и, если я оставался в германских лабораториях, то лишь потому, что заграницей вся жизнь сложена так, чтобы время тратилось более производительно, между тем как у нас это наоборот. Притом, работая в большой лаборатории и следя за работами других, участвуешь как бы в них сам, а личное

* Марковников рекомендовал издателям корректора из лаборатории Кольбе, но сам мог принимать участие лишь в редактировании первого выпуска (из четырех) книги Бутлерова, так как уже летом 1867 г. уехал из Лейпцига.

знакомство со многими другими, занимающимися той же наукой, и беседы с ними несомненно наводят часто мысль на такие вопросы, на которые не обратил бы внимания, предоставленный самому себе. Кольбе очень часто подходил ко мне и после обыкновенного вопроса: «Was machen Sie, Hr. Doctor?»* нередко начинал оживленный спор о каком-нибудь теоретическом вопросе, и вся лаборатория с ассистентами собиралась вокруг нас. Кольбе замечательно упорно держался раз усвоенных им взглядов и, повидимому, считал совершенно излишним читать то, что ему возражали. Положение мое, как работающего в его лаборатории, при этих дебатах было несколько неловкое. Но сила вещей была на моей стороне. Ошибочные выводы Кольбе происходили большею частью от того, что он употреблял тогда в своих формулах старый атомный вес кислорода и, как я ни убеждал его попробовать выразить свою мысль с удвоенным паем кислорода, он отказывался, уверяя, что это все равно. Кольбе, конечно, мало придавал значения моим возражениям и упорно стоял на своем, несмотря на факты, противоречившие его взглядам, и часто кончал спор фразой: «Вы увидите, что я буду прав. Многое, что я давно утверждал, не хотели признавать, а теперь говорят то же самое. Так будет и в этом случае». Когда профессор уходил, то более смелые из его ассистентов решались сказать, что он не прав. Это было лестно моему молодому самолюбию, но я не мог внутренно не чувствовать, что победой я обязан своему казанскому учителю, на что и обращал внимание своих немецких товарищей. Перед отъездом из Лейпцига я счел долгом передать свою работу** Кольбе для напечатания в Annalen der Chemie, хотя он не принимал в ней никакого участия. Прочитав ее, он пригласил меня к себе в кабинет и указал на одно из моих объяснений, по его мнению, неправильное. Спор сводился на старую кислородную теорию, «Вы меня не понимаете, потому что не привыкли к моим формулам,—заметил Кольбе,—я выражу свою мысль вашими формулами». Ну, подумал я, теперь вы г. профессор, попались. Мне только это и было нужно. Он начал писать и остановился на половине формулы, подумал с минуту и положил карандаш. «Ja, Sie haben Recht»***. Потом дописал формулу и снова повторил: да, да, это верно, вы правы! и несколько сконфуженно начал что-то объяснять. Я быстро ретировался, щадя самолюбие почтенного ученого. Через год я получил от него брошюру по другому нашему спорному вопросу, о его Stammkohlenstoff. В ней он подробно развивал свою идею о коренном углероде, но пай кислорода писал уже новый.

Книга Бутлерова на немецком языке несомненно много способствовала распространению нового учения, равно как и химия ароматических соединений Кекуле, изданная почти одновременно. В ней Кекуле совершенно уже отстра-

* Чем занимаетесь, г-н доктор? (*нем.*).

** Статью «Об ацетоновой кислоте».

*** Да, Вы правы (*нем.*).

нился от учения Жерара и строго проводит принципы строения, хотя и называет свои формулы конституционными. Появление теории ароматических соединений Кекуле несколько ранее немецкого перевода книги Бутлерова подает повод некоторым думать, что родоначальником теории строения был Кекуле. Но, проследив внимательно ход развития этой теории, нельзя признать такой взгляд строго справедливым. Кекуле, а в особенности Купер действительно дали первое объяснение атомности углерода и накопления его в сложных частицах, но от этого еще далеко до теории, обнимающей не только углеродистые вещества, но все вообще химические соединения, и мы действительно уже видели, что сам Кекуле придавал первоначально своим соображениям лишь второстепенное значение. Заслуга Бутлерова в том-то и состоит, что он понял истинное значение этой гипотезы и развил ее в целую стройную систему. Теперь эта теория сделалась общим достоянием. Принципы ее настолько широки, что долго еще будут служить руководящей нитью в работах химиков. Они держатся твердо, потому что основаны на фактических наблюдениях и содержат весьма мало произвольного, гипотетического и в то же время захватывают такой обширный круг химических явлений, который содержит неистощимый материал для исследований. Изменения, которые с открытием новых фактов внесены были в первоначальную теорию, касаются не столько сущности основных ее положений, сколько детальной их разработки. Но недостаток фактического материала останавливает эти изменения на стадии попыток. В последние годы появилась, впрочем, попытка заменить эту теорию другой: но об этом, как современном, я не считаю удобным здесь говорить, тем более что эта попытка имеет, так сказать, местный домашний характер. Теория замещений, которой предлагают заменить теорию строения, появилась лишь на русском языке».

Вместо двух последних фраз Марковников первоначально предполагал дать, судя по рукописи, более определенную характеристику «теории замещения» и причин, ее вызвавших: «Впрочем, недавно появилась так наз⟨ываемая⟩ теория замещений, воображающая вполне заменить теорию строения. Эта теория есть так же русское произведение, но, к сожалению, она не вызвана требованиями науки. Автор ее, проф⟨ессор⟩ Пет⟨ербургского⟩ ун⟨иверситета⟩ Меньшуткин, пытается воскресить теорию Жерара, которой он долгое время держался, после того как она была всеми оставлена. Почтенный сотоварищ странным образом не замечает того, что, отрицая теорию строения, он во всех своих более новых работах руководится вполне ею, и ей исключительно обязаны эти работы своим значением, а вся его теория замещения есть не что иное, как видоизмененная теория строения, но видоизмененная в дурном направлении. Это есть плод глубокого недоразумения и самомнения, а люди, знающие закулисную сторону, могут прибавить еще — и болезненной конкуренции. Нельзя не пожалеть вместе с Бутлеровым (см. Соч., I, стр. 420—421.—*Ред.*) тех молодых людей, которые будут искажены этой теорией в своем химическом развитии».

[8] (к стр. 685). В момент учреждения Общества Бутлеров не был еще профессором Петербургского университета. Будучи избран на кафедру органической химии этого университета в мае 1868 г., он приступил к занятиям лишь в январе 1869 г.

Полуторастолетие русской химической лаборатории

[1] (к стр. 693). См. Билярский, Материалы для биографии Ломоносова, СПб., 1865, стр. 116.

[2] (к стр. 694). Там же.

[3] (к стр. 694). Марковникову, очевидно, было неизвестно, что в лаборатории Ломоносова студенты академического университета слушали лекции и принимали участие в практических занятиях, а работа студента Клементьева представляла собой научное исследование и вылилась в диссертацию экспериментального характера — «Об увеличении веса, которое металлы приобретают после осаждения».

[4] (к стр. 697). См. прим. 2 к стр. 678.

[5] (к стр. 705). Д. Н. Анучин.

[6] (к стр. 706). Письмо Вяземского было напечатано в Московских ведомостях 17 апреля 1898 г., а ответное письмо Марковникова — 22 апреля. Как писал Марковников в своем ответе, «мысль отметить полуторавековое существование русской химической лаборатории, начало которой было положено первым русским и притом настоящим ученым и страстным борцом за русское просвещение, не может не встретить сочувствия всех, кому истинно дорог наш прогресс».

[7] (к стр. 706). Письмо Вяземского было прочитано в заседании Отделения химии 22 апреля 1898 г., после чего была создана Комиссия, во главе с Марковниковым, для выработки обращения в совет Общества любителей естествознания с предложением об организации празднования. В обращении, составленном этой Комиссией, говорилось: «Труды первого великого русского ученого в области русской грамматики, физики и геологии были предметом изучения многих... только не нашли себе до сих пор полной оценки труды Ломоносова по химии, профессором коей он состоял в Академии. Особенно желательным и своевременным кажется именно теперь вспомнить с благодарностью об истоках химических знаний в России и сделать общий обзор их полуторавекового течения, когда они так сильно двинулись вперед, что почти уже не представляется необходимости отправляться на выучку по химии к нашим западным соседям. Было бы желательно, чтобы в празднестве, о котором ходатайствует Отделение химии, приняли участие химики и других научных центров России. Излагая здесь свое желание, Химическое отделение припоминает, что Общество почтило память столетия кончины Лавуазье, и надеется, что ему не будет отказано и в чествовании памяти и русского ученого» (ЖРХО, 1898, *30*, (*2*), 187).

Ответное слово

[1] (к стр. 708). В этом заседании происходило чествование Марковникова по случаю исполнившегося сорокалетия его научно-педагогической деятельности. Были прочитаны многочисленные приветствия от русских и иностранных научных обществ, учебных заведений и отдельных ученых. Первым с яркой и взволнованной речью выступил К. А. Тимирязев. В конце заседания Марковников ответил на обращенные к нему приветствия, а в заключение коротко охарактеризовал свой научный путь. В протоколе заседания приводится только эта, последняя, часть речи, дающая ценный материал для истории химии в России, особенно химии нефти и нафтенов, и для биографии самого Марковникова.

Окончательный печатный текст речи Марковникова не совпадает дословно с тем, что было сказано им на заседании. В протоколе отмечается, что напечатанное лишь «приблизительно» соответствует сказанному. Таким образом, печатный текст представляет собою либо результат авторской переработки первоначального наброска речи или ее записи, либо изложение ее Марковниковым по памяти.

[2] (к стр. 715). Психологически понятно, что, бросая взгляд на прошлое, Марковников не был удовлетворен результатами своей деятельности,— можно, казалось, было сделать больше и лучше. Достаточно, однако, взглянуть на библиографию его трудов, чтобы убедиться в неосновательности этих сожалений о времени, когда он якобы работал «с прохлаждением». Все, что мы знаем о жизненном пути Марковникова, свидетельствует о его кипучей, неустанной, до последних дней не прерывавшейся деятельности, о том, что не в качестве существовавшего более в воображении некоторых дореволюционных литераторов «русского», живущего по пословице «дело не волк — в лес не убежит», а в качестве трудолюбивого, настоящего русского человека прошел он этот путь.



Г. В. БЫКОВ

БИБЛИОГРАФИЯ ТРУДОВ В. В. МАРКОВНИКОВА

Первый перечень работ В. В. Марковникова и протокольных отчетов о его научных выступлениях был составлен Н. И. Курсановым*, однако этот перечень охватывает лишь 1875—1900 гг. И. А. Каблуков на основании списка, найденного в бумагах Марковникова после его смерти, опубликовал «Список печатных трудов Вл. Вас. Марковникова»**, к сожалению, совершенно не выверенный. Наконец, не так давно появилась более полная и более точная библиография Л. Н. Арандаренко***. Однако и эта библиография оказалась с большими пробелами; в нее, например, не вошли за редким исключением работы, напечатанные в изданиях Русского технического общества, отчеты о выступлениях, опубликованные в университетских изданиях, не вошло также большинство газетных статей и т. д. Настоящая библиография составлена в результате систематического просмотра научных и технических изданий, в которых печатался или мог печататься Марковников, и, не считая протокольных отчетов в Журнале Русского физико-химического общества, в ней приводятся сведения более чем о двухсот его ранее не упоминавшихся библиографами статьях, сообщениях и докладах.

В библиографии представлены работы, вышедшие отдельными

---

* Н. И. Курсанов, Список работ, опубликованных из аналитико-органического отделения лаборатории, Ломон. сб., М., 1901, 4-я пагин., стр. 226—235.

** И. А. Каблуков, ЖРХО, 1905, *37*, 294—303.

*** Л. Н. Арандаренко, Библиография печатных трудов В. В. Марковникова; в кн. М. С. Эвентова и А. Ф. Платэ, Владимир Васильевич Марковников, изд. МГУ, 1949, стр. 32—45.

изданиями, журнальные и газетные статьи, а также протокольные отчеты о выступлениях Марковникова на заседаниях различных научных и технических обществ. Вслед за оригинальной работой в год ее первой публикации следуют под тем же номером все ее переиздания (заглавие при этом не повторяется, а заменяется на «То же»), переводы (после сокращения «Перев.» приводится заглавие работы на языке перевода) и рефераты (после сокращения «Реф.» приводится заглавие реферата, если оно вообще имеется и по языку или формулировке не совпадает с названием основной работы). Рефераты предоставляют исследователю ценную возможность проследить за распространением и истолкованием взглядов Марковникова, и поэтому в библиографию включены сведения о рефератах его работ не только в русских изданиях, но также в основных немецких, французских и английских химических журналах, кроме специального реферативного Chemisches Centralblatt.

Отчеты о сообщениях в научных обществах и о других выступлениях Марковникова обычно печатались, особенно в русских изданиях, без отдельного заглавия, поэтому тема, место и дата выступления, так же как и другие пояснения, заключены в угловые скобки ⟨⟩. Если в отчете упомянута лишь тема сообщения, без изложения его содержания, то для той же цели применены выделительные знаки ⟨| и |⟩. Отчеты об одном и том же сообщении (составлявшиеся разными лицами и поэтому друг с другом, как правило, по содержанию не совпадающие), а также о сообщениях на одну и ту же тему, делавшихся Марковниковым параллельно в двух или трех местах, сгруппированы под одним номером. При этом указание «О том же» означает повторение темы или вместе — темы, места и даты сообщения

Библиография набрана двумя шрифтами: оригинальные работы — обычным шрифтом (корпусом), перепечатки, переводы и рефераты — петитом. Отчеты о выступлениях Марковникова набраны также петитом.

Распределение элементов библиографического описания принято такое же, как и в выпусках библиографии «Химия в изданиях Академии наук».

Для удобства пользования библиографией она охвачена именным и предметным указателями.

1860

1. Zur Geschichte des Acetylaldehyds.— Ann., 1860, *115*, 327—329.— К истории ацетилальдегида.

Перев.—Заметка об уксусном альдегиде.—Горн. журн., 1860, ч. 4, 467—469.
Перев.— Химич. журн., 1860, *4*, 287—289.
Реф.— Faits pour servir à l'histoire de l'aldéhyde.— Rép. chim. pure, 1861, *3*, 98*.

1861

2. Sur l'allylène.— Bull. Soc. chim., 1861, 90—93.—Об аллилене.
3. Ueber das Allylen.— Z. f. Ch., 1861, *4*, 466—467.—Об аллилене.

1863

4. Ueber das Quecksilberacetamid.— Z. f. Ch., 1863, *6*, 534—537.— О меркурацетамиде.

1864

5. Ueber Allylalkoholbromid und die Isomerie einiger Substanzen der Propylreihe.— Z. f. Ch., 1864, *7*, 68—77.— О бромаллиловом алкоголе и изомерии некоторых веществ пропилового ряда.

1865

6. Ueber die Isobuttersäure.— Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 107—110.— Об изомасляной кислоте.

Реф.— Sur l'acide isobutyrique.—Bull. Soc. chim., 1866, [2], *5*, 53—54.

7. Об изомерии органических соединений.— Уч. Зап. Каз. ун. (отд. физ.-мат. и мед. наук), 1864 [1865]**, вып. 1, 1—107.

То же.— Наст. том, стр. 13—124.

* Эта работа в Rép. chim. pure ошибочно дана под фамилией другого ученика А. М. Бутлерова — М. Мясникова; исправление сделано в том же томе на стр. 144.

** Том Ученых записок Казанского университета за 1864 г. вышел в 1865 г.; поэтому в нем были помещены работы, датированные 1865 годом.

8. Zur Geschichte der Lehre über die chemische Structur.— Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 280—287.— К учению о химическом строении.

Перев.— К учению о химическом строении.— Сб. А. М. Бутлеров, Избр. работы, стр. 483—492.

Перев. (с русского).—Przyczynek do poznania historii teorii budowy chemicznej.— Сб. A. Butlerow, Teoria budowy związków organicznych, Wybór pism, Warszawa, 1953, str. 154—161.

Перев.— Наст. том, стр. 125—135.

9. Ueber den Allyl-Aethylaether.— Z. f. Ch., 1865, [2], *1*, 554.— Об аллил-этиловом эфире.

1866

10. Ueber die Isobuttersäure und den Pseudopropyl-Aethyl-Aether.— Ann., 1866, *138*, 361—375.— Об изомасляной кислоте и псевдопропил-этиловом эфире.

Реф.— Ueber die Isobuttersäure und den Pseudopropyl-Aethyläther.— Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 485—486.

Реф.— Sur l'acide isobutyrique et sur l'éther pseudo-propyl-éthylique.— Ann. chim. phys., 1866, [4], *9*, 509—512.

11. Untersuchungen über Isomerie in der Fettsäurereihe (1. Isobuttersäure. 2. Isocapronsäure).— Z. f. Ch., 1866, [2], *2*, 501—503.— Исследования изомерии в ряду жирных кислот (1. Изомасляная кислота. 2. Изокапроновая кислота).

Реф. — Sur l'isomérie de la série des acides gras.— Bull. Soc. chim., 1867, [2], *7*, 350—351.

1867

12. Ueber das Verhalten einiger Säuren gegen Wasser bei höheren Temperaturen.— Z. f. Ch., 1867, [2], *3*, 264—266. (Совм. с Т. Пургольдом).— Об отношении некоторых кислот к воде при высоких температурах.

Реф.— Action de l'eau, à une haute température, sur quelques acides.— Bull. Soc. chim., 1867, [2], *8*, 274—275.

13. Vorläufige Notiz über die Identität der Acetonsäure mit Oxyisobuttersäure.— Z. f. Ch., 1867, [2], *3*, 434.— Предварительная заметка о тождестве ацетоновой и оксиизомасляной кислот.

1868

14. ⟨О способе получения ацетоновой кислоты и о тождестве ее с оксиизобутириновой кислотой.— Зас. Хим. отд. Первого съезда русских естествоиспытателей в С.-Петербурге 31 дек. 1867 г.⟩ — Труды Первого съезда русских естеств. по отделению физики и химии, СПб., 1868, стр. 13.

15. Ueber die Acetonsäure.— Ann., 1868*, *146*, 339—352.— Об ацетоновой кислоте.

Перев.— Об ацетоновой кислоте.— Наст. том, стр. 135—146.

Реф.— J. pr. Ch., 1869, *106*, 123—125.

Реф.— Sur l'acide acêtonique.— Bull. Soc. chim., 1869, [2], *11*, 488—489.

16. Ueber eine neue mit der Oxybuttersäure isomere Säure.—Z. f. Ch., 1868, [2], *4*, 620—621.— О новой кислоте, изомерной с оксимасляной кислотой.

Реф.—Sur un nouvel acide isomérique avec l'acide oxybutyrique.—Bull. Soc. chim., 1869, [2], *12*, 50—51.

17. Ueber die Chlorobuttersäure.— Z. f. Ch., 1868, [2], *4*, 621.— О хлоромасляной кислоте.

Реф.— Sur l'acide butyrique monochloré.— Bull. Soc. chim., 1869, [2], *11*, 489—490.

18. ⟨Мнение о диссертации А. Зайцева, представленной для получения степени магистра химии.⟩ — Изв. Каз. ун., 1868, *4*, 255—256. (Совм. с А. М. Бутлеровым).

1869

19. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях.— Уч. зап. Каз. ун., 1869, *5*, прил., 1—106.

То же.— Сб. Памяти Владимира Васильевича Марковникова, М., 1905, 116 стр. отд. пагин.

---

* Статья датирована 21 мая 1867 г. Задержка с опубликованием произошла по вине Г. Кольбе, о чем тот и сообщает в специальном примечании.

То же.— Наст. том, стр. 147—260.

20. ⟨К вопросу о взаимном влиянии атомов. — Зас. Отд. хим. Второго съезда русских естествоиспытателей в Москве 25 авг. 1869 г.⟩ — ЖРХО, 1869, *1*, 231.

То же.—Труды Второго съезда русских естествоиспытателей по Отд. химии, М., 1870, стр. 12.

21. ⟨О русской химической номенклатуре.— Зас. Отд. хим. Второго съезда естеств. 27 авг. 1869 г.⟩ — ЖРХО, 1869, *1*, 239—240.

То же.— Труды Второго съезда и т. д., стр. 20.

22. ⟨О приготовлении триметилкарбинола из изобутилового алкоголя.— Зас. РХО 6 ноября 1869 г.⟩ — ЖРХО, 1869, *1*, 215.

О том же.— Ber., 1869, *2*, 659—660.

23. К вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях. Превращение изобутильного алкоголя в третичный псевдобутильный алкоголь.— ЖРХО, 1869, *1*, 242—247.

То же.— Наст. том, стр. 261—263.

24. ⟨Представление об учреждении при химической лаборатории места второго штатного лаборанта и о допущении к временному исправлению обязанностей хранителя музея при химической лаборатории провизора Тегартена.— Зас. Совета Каз. ун. 30 дек. 1869 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1869, *5*, 358—359.

1870

25. Ueber die Umwandlung des Isobutylalkohols in den tertiären Pseudobutylalkohol.— Z. f. Ch., 1870, [2], *6*, 29—30.— О превращении изобутильного алкоголя в третичный псевдобутильный алкоголь.

Реф.—Sur la transformation de l'alcool isobutylique en alcool pseudobutylique tertiaire (triméthylcarbinol).— Bull. Soc. chim., 1870, [2], *13*, 435—436.

26. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren.— Ann., 1870, *153*, 228—259.— О зависимости различной замещаемости радикального водорода в изомерных масляных кислотах.

Реф.— Z. f. Ch., 1870, [2], *6*, 421—424.

Реф.— Recherches sur les acides oxybutyriques.— Bull. Soc. chim., 1870, [2], *14*, 256—260.

27. ⟨О кислотах оксиизокаприловой и оксиизовалерьяновой и о дипсевдопропильном кетоне.— Зас. РХО 5 марта 1870 г.⟩ — ЖРХО, 1870, *2*, 89.

О том же.— Ber., 1870, *3*, 421—422.

28. Кислоты оксиизокаприловая, оксиизовалерьяновая и новый представитель ряда кетонов — дипсевдопропильный кетон.— ЖРХО, 1870, *2*, 92—100.

29. Ueber Oxy-Isocapryl- und Oxy-Isovaleriansäure.— Dipseudopropyl-Keton.— Z. f. Ch., 1870, [2], *6*, 516—518.— Об оксиизокаприловой и оксиизовалерьяновой кислотах. Дипсевдопропильный кетон.

Реф.— Sur les acides oxy-isocaprylique et oxy-isovalérianique et sur la dipseudopropylacétone.— Bull. Soc. chim., 1871, [2], *15*, 91—93.

30. Отзыв о сочинении доцента А. Зайцева «Новый способ превращения жирных кислот в соответствующие им алкоголи», представленном для получения степени доктора химии.— Изв. Каз. ун., 1870, *6*, 283—284.

31. Отзыв о кандидатской диссертации студента Ергина «Кислота лимонная и кислоты, происходящие из нее».— Изв. Каз. ун., 1870, *6*, 286—287.

32. Отзыв о кандидатской диссертации студента Сорокина.— Изв. Каз. ун., 1870, *6*, 287.

33. ⟨Об определении на место хранителя музея кандидата естественного разряда Сорокина.— Зас. Совета Каз. ун. 17 окт. 1870 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1870, *6*, 193—194.

34. ⟨О чтении курса публичных лекций по экспериментальной и прикладной химии.— Зас. Совета Каз. ун. 24 окт. 1870 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1870, *6*, 227—228.

1871

35. ⟨О русской химической номенклатуре.— Зас. РХО 7 янв. 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 23.

36. По вопросу о русской химической номенклатуре.— ЖРХО, 1871, *3*, 65—69.

37. ⟨О помещении в Журнале Русского химического общества всех химических работ, появляющихся в русской периодической печати.— Зас. РХО 4 марта 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 93.

38. ⟨Об углеводороде C_7H_{14} и некоторых его превращениях.— Зас. РХО 13 мая 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 173.

О том же.— Ber., 1871, *4*, 562.

39. Об углеводороде C_7H_{14} и некоторых его превращениях.— ЖРХО, 1871, *3*, 206—212.

То же.— Наст. том, стр. 264—270.

40. Ueber den Kohlenwasserstoff C_7H_{14} und dessen Derivate.— Z. f. Ch., 1871, [2], *7*, 268—270.— Об углеводороде C_7H_{14} и его производных *.

Реф.— Sur l'heptylène C^7H^{14} et sur ses dérivés.— Bull. Soc. chim., 1872, [2], *17*, 122—123.

Реф.— On the Hydrocarbon, C_7H_{14}, and its Derivatives.— J. Ch. Soc., 1871, [2], *9*, 1027—1028.

41. ⟨О продуктах окисления дихлоргидрина и α-оксибутириновой кислоты.— Зас. РХО 13 мая 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 173—174.

О том же.— Ber., 1871, *4*, 562.

42. Предварительное сообщение о продуктах окисления дихлоргидрина.— ЖРХО, 1871, *3*, 212—213.

43. Vorläufige Mittheilung über die Oxydationsproducte des Dichlorhydrins.— Z. f. Ch., 1871, [2], *7*, 270—271.— Предварительное сообщение о продуктах окисления дихлоргидрина*.

Реф.— Sur les produits d'oxydation de la dichlorhydrine.— Bull. Soc. chim., 1872, [2], *17*, 120.

44. ⟨Об удвоении пая фтора.— Зас. Хим. секции Третьего съезда русских естествоиспытателей в Киеве 24 авг. 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 250.

То же.— Труды Третьего съезда русских естеств. в Киеве, происходившего с 20 по 30 августа 1871 г. Протоколы заседаний Химической секции, Киев, 1873, стр. 8.

---

* Повидимому, эта статья является рефератом предыдущей, написанным по рукописи.

45. ⟨О молекулярных соединениях.— Зас. Хим. секции Третьего съезда русских естеств. 22 авг. 1871 г.⟩ — ЖРХО, 1871, *3*, 248—249.

То же.— Труды Третьего съезда и т. д., стр. 3.

О том же.— Ber., 1871, *4*, 930—931.

46. ⟨Об источниках электричества.— Зас. Хим. секции Третьего съезда русских естеств. 23 авг. 1871 г.⟩ — Труды Третьего съезда и т. д., стр. 5.

47. ⟨Отдельное мнение об экзаменах, произведенных из физиологической анатомии ординарным профессором Петровым лекарям Высоцкому, Студенскому и Малиеву на степень доктора медицины.— Зас. Совета Каз. ун. 26 мая 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 146—148.

48. ⟨О замещении должности преподавателя сельского хозяйства в Казанском университете.— Зас. Совета Каз. ун. 29 мая 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 177—179.

49. ⟨О ремонте химической лаборатории.— Зас. Совета Каз. ун. 31 мая 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 190—191.

50. ⟨О замещении вакантной ординатуры в Казанском университете.— Зас. Совета Каз. ун. 26 окт. 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 257—258.

51. ⟨Об определении аптекарского помощника Левина исправляющим должность хранителя музея при химической лаборатории.— Зас. Совета Каз. ун. 26 окт. 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 258—259.

52. ⟨Заявление о выходе из состава членов Совета Казанского университета.— Зас. Совета Каз. ун. 6 ноября 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 261. (Совм. с Н. А. Головкинским, А. Я. Данилевским, В. Г. Имшенецким, А. И. Якобием, А. Е. Голубевым и П. И. Левитским).

53. ⟨Заявление об увольнении от должности ординарного профессора Казанского университета.— Зас. Совета Каз. ун. 6 ноября 1871 г.⟩ — Изв. Каз. ун., 1871, *7*, 262.

54. ⟨О приобретении коллекций для музея питательных веществ.— Зас. Об-ва естествоиспытателей при Каз. ун. 24 окт. 1870 г.⟩ —Протоколы заседаний Об-ва естеств. при Каз. ун., Второй (1870—71) год, 1871, стр. 29.

1872

55. ⟨Об изомере пировинной кислоты $C_5H_8O_4$.— Зас. РХО 13 янв. 1872 г.⟩— ЖРХО, 1872, *4*, 34. (Совм. с А. Туполевым).

О том же.— Ber., 1872, *5*, 329.

Реф. [по Ber.] — New Modification of Pyrotartaric Acid.— J. Ch. Soc., 1872, [2], *10*, 1094.

56. Изомер пировинной кислоты. (Предварительная заметка).— ЖРХО, 1872, *4*, 45. (Совм. с А. Туполевым).

57. Eine Bemerkung.— Ber., 1872, *5*, 564.— Замечание ⟨о пировинных кислотах⟩.

58. Две вступительные лекции, читанные в Новороссийском университете 16-го и 17-го марта 1872 года.— Зап. Новор. ун., 1872, *8*, (2), 91—113.

То же.—Наст. том, стр. 271—289.

59. ⟨Об учреждении отделения физико-химических наук.— Зас. Совета Новор. ун. 7 апр. 1872 г.⟩ — Зап. Новор. ун., 1872, *8*, 73—75.

60. ⟨Об избрании провизора Тегартена на должность лаборанта при химической лаборатории.— Зас. Совета Новор. ун. 7 апр. 1872 г.⟩ — Зап. Новор. ун., 1872, *8*, 82—83.

1873

61. ⟨Об окислении дихлоргидрина.— Зас. РХО 13 сент. 1873 г.⟩ — ЖРХО, 1873, *5*, 354.

О том же. — Ber., 1873, *6*, 1210—1211.

Реф. [по Ber.].— Recherches sur l'oxydation de la dichlorhydrine.— Bull. Soc. chim., 1874, [2], *21*, 351.

Реф. [по Ber.] — Oxidation-products of Dichlorhydrin.— J. Ch. Soc., 1874, [2], *12*, 241.

62. Дихлоргидрин и продукты его окисления.— ЖРХО, 1873, *5*, 309—320.

63. Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Odessa.— Ber., 1873, *6*, 1175—1178.— Сообщения из химической лаборатории Одесского университета*.

64. Die dritte isomere Pyroweinsäure. Vorläufige Mittheilung.— Ber., 1873, *6*, 1440.— Третья изомерная пировинная кислота. Предварительное сообщение.

Реф.— A Third Modification of Pyrotartaric Acid. (Preliminary Notice).— J. Ch. Soc., 1874, [2], *12*, 359.

65. ⟨О выписке материалов и снарядов для химической лаборатории.— Зас. Совета Моск. ун. 3 ноября 1873 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за 1873 г., М., 1874, стр. 322.

---

* См. примечание к № 66.

1874

66. Сообщения *.— ЖРХО, 1874, *6*, 47—54, 83—89.

Реф.— Bull. Soc. chim., 1874, [2], *21*, 416—417.

67. ⟨О гептиловом спирте и гептилене.— Зас. РХО 7 ноября 1874 г.⟩ — ЖРХО, 1874, *6*, 289—290.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1875, [2], *23*, 179.

68. ⟨О дополнительных средствах для химической лаборатории.— Зас. Совета Моск. ун. 16 февр. 1874 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за январь, февраль, март, апрель и июнь месяцы за 1874 год, М., 1875, стр. 46—47.

69. ⟨Об оплате счетов химической лаборатории.— Зас. Совета Моск. ун. 16 февр., 22 марта и 20 апр. 1874 г.⟩ — Там же, стр. 52, 54, 90 и 122—123.

70. ⟨Представление о командировании за границу для осмотра химических лабораторий.— Зас. Совета Моск. ун. 16 февр. 1874 г.⟩ — Там же, стр. 55—58.

71. ⟨Представление о возведении Ф. Ф. Бейльштейна в степень доктора химии.— Зас. Совета Моск. ун. 13 апр. 1874 г.⟩ — Там же, стр. 106—108.

72. ⟨О неудовлетворительном состоянии средств химической лаборатории.— Зас. Совета Моск. ун. 14 дек. 1874 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за сентябрь, октябрь, ноябрь и декабрь 1874 года, М., 1875, стр. 131—132.

1875

73. По поводу новых диметил-изобутил-карбинола и происходящего из него гептилена.— ЖРХО, 1875, *7*, 32—33.

74. ⟨Об окислении α-оксибутириновой кислоты.— Зас. РХО 5 дек. 1874 г.⟩ — ЖРХО, 1875, *7*, 9.

О том же.— Ber., 1875, *8*, 165.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1875, [2], *23*, 264.

---

* Под таким заглавием, после краткого вступления Марковникова, опубликованы в его изложении работы: О некоторых превращениях этилкротоновой кислоты — *Дроблязгина*, Непрерывный способ получения некоторых сложных эфиров — *Е. Эгиза*, Об условиях полимеризации изобутиринового альдегида — *Демченко* и О цетене — *Елисафова*. О первых двух работах Марковников доложил в заседании РХО 4 окт. 1873 г. (ЖРХО, 1873, *5*, 409), о двух последних — 13 дек. 1873 г. (ЖРХО, 1874, *6*, 9—10). Пятое сообщение «Третий изомер пировинной кислоты» принадлежит самому Марковникову. В Ber. (см. № 63 и 64) последнее сообщение помещено отдельно от остальных.

75. Продукты окисления α-оксибутириновой кислоты.— ЖРХО, 1875, *7*, 75—80.

76. Ueber die Oxydation der Oxysäuren der Fettreihe.— Ann., 1875, *176*, 309—314.— Об окислении оксикислот жирного ряда.

Реф.— Oxydation of the Oxyacids of the Fatty Series.— J. Ch. Soc., 1875, [2], *13*, 880.

77. ⟨О присутствии ацетона в моче диабетиков.— Зас. Физико-медицинского об-ва при Моск. ун. 5 мая 1875 г.⟩ — Моск. врач. вестн., 1874/75, *2*, № 35, 573—574.

О том же.— Моск. мед. газ., 1875, *18*, № 21, 688.

78. ⟨Об ацетоне в моче диабетиков.— Зас. РХО 6 ноября 1875 г.⟩ — ЖРХО, 1875, *7*, 315.

О том же.— Ueber das Vorkommen von Aceton im Harne eines Diabetikers.— Ber., 1875, *8*, 1683.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1876, [2], *25*, 293—294.

79. ⟨О закономерностях в реакциях прямого соединения.— Зас. Парижской Академии наук 18 окт., 26 окт. и 2 ноября 1875 г.⟩ — Ber., 1875, *8*, 1362, 1468, 1468—1469.

⟨|О том же.— Зас. Парижской Академии наук 18 окт. 1875 г.|⟩.—ЖРХО, 1876, *8*, (2), 40 *.

80. Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe.— C. r., 1875, *81*, 668—671, 728—730, 776—779.— О законах, управляющих реакциями прямого соединения.

Реф.— Sur les lois qui régissent les réactions de l'action (sic!) directe.— Bull. Soc. chim., 1876, [2], *26*, 187—189.

Реф.— On the Laws which regulate Direct Additive Reactions.— J. Ch. Soc., 1876, *1*, 338—339.

81. ⟨О законах образования прямых соединений непредельными органическими частицами.— Зас. РХО 6 ноября 1875 г.⟩ — ЖРХО, 1875, *7*, 315.

О том же.— Ueber die Gesetze der Bildung gesättigter Verbindungen aus den ungesättigten organischen Molekülen.— Ber., 1875, *8*, 1683.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1876, [2], *25*, 294.

---

* Дается лишь ссылка на № 83.

1876

82. Об ацетоне в моче диабетиков.— ЖРХО, 1876, *8*, 14—16.

83. О законах образования прямых соединений непредельными органическими частицами.— ЖРХО, 1876, *8*, 16—29.

То же.— Наст. том, стр. 290—305.

84. ⟨Об определении теина в чае.— Зас. РХО 6 мая * 1876 г.⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, 192—193.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1312—1313.

Реф. [по Ber.] — Determination of Theine in Tea.— J. Ch. Soc., 1877, *1*, 110.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *27*, 266.

85. Об определении теина в чае.— ЖРХО, 1876, *8*, 226—232.

86. ⟨О пировинной кислоте из нормального бромистого пропилена.— Зас. РХО 6 мая * 1876 г.⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, 193 (Совм. с Ю. В. Лермонтовой).

О том же.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *27*, 266.

87. Нормальная пировинная кислота. (Предварительное сообщение).— ЖРХО, 1876, *8*, 233.

88. Ueber die normale Pyroweinsäure. (Vorläufige Mittheilung).— Ber., 1876, *9*, 787—788.—О нормальной пировинной кислоте. (Предварительное сообщение).

89. ⟨Об изомерных пировинных кислотах.— Зас. Хим. отд. Пятого съезда русских естествоиспытателей и врачей в Варшаве 6 сент. 1876 г.⟩— ЖРХО, 1876, *8*, (2), 343—344.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1603.

⟨|О том же.— Зас. РХО 16 сент. 1876 г.|⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, 241.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1439—1440.

О том же.— Sur l'isomérie des acides pyrotartriques.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *27*, 366—368.

90. Об изомерных пировинных кислотах.— ЖРХО, 1876, *8*, 252—269.

91. Ueber die isomeren Pyroweinsäuren.— Ann., 1876, *182*, 324—346. (При участии студ. мед. А. Лебедева и Ю. В. Лермонтовой).— Об изомерных пировинных кислотах.

---

* В ЖРХО ошибочно указано в качестве даты заседания 26 мая.

Реф.— On the Isomeric Pyrotartaric Acids.— J. Ch. Soc., 1877, *1*, 61—63.

92. ⟨Об изомерии пиролимонных кислот.— Зас. Хим. отд. Пятого съезда русских естеств. и врачей 6 сент. 1876 г.⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, (2), 344.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1603.

⟨|О том же.— Зас. РХО 16 сент. 1876 г.|⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, 241.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1440—1441.

О том же.— Sur l'acide oxypyrotartrique et l'isomérie des acides pyrocitriques.—Bull. Soc. chim, 1877, [2], *27*, 368.

93. О нормальной оксипировинной кислоте и изомерии пиролимонных кислот.— ЖРХО, 1876, *8*, 269—277.

94. Ueber die normale Oxypyroweinsäure (Glutansäure) und die Isomerie der Pyrocitronensäuren. — Ann., 1876, *182*, 347—358.— О нормальной оксипировинной (глютановой) кислоте и изомерии пиролимонных кислот.

Реф.— On Normal Oxypyrotartaric Acid (Glutanic Acid) and its Isomerides.— J. Ch. Soc., 1877, *1*, 63—64.

95. ⟨Об ацетоне в моче диабетиков.— Зас. Хим. отд. Пятого съезда русских естеств. и врачей 6 сент. 1876 г.⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, (2), 345.

О том же. — Ber., 1876, *9*, 1603—1604.

О том же.— Зас. Секции научной медицины Пятого съезда русских естеств. и врачей 8 сент. 1876 г.— Медиц. вестн., 1877, *17*, № 26, 291.

⟨|О том же|⟩.— Моск. врач. вестн., 1876, *3*, № 23, 475 *.

⟨|О том же.— Зас. РХО 16 сент. 1876 г.|⟩ — ЖРХО, 1876, *8*, 241.

О том же.— Ber., 1876, *9*, 1441.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *27*, 368—369.

96. Об ацетоне в моче диабетиков.— ЖРХО, 1876, *8*, 286—287.

97. Das Aceton im Harne der Diabetiker.— Ann., 1876, *182*, 362—364.— Об ацетоне в моче диабетиков.

Реф.— Aceton in Urine.— J. Ch. Soc., 1877, *1*, 101.

98. ⟨О черепах из пещеры на Чатырдаге.— Зас. Антроп. отд. ОЛЕАЭ 17 апр. 1874 г.⟩ — Изв. ОЛЕАЭ, 1876, *20*, Труды Антроп. отд., кн. 2, вып. 1, 39.

---

* Упоминается лишь тема сообщения и делается ссылка на статью П. Отрадинского (там же, стр. 333 и 449) «Об ацетонэмии», в которой излагаются результаты работ Марковникова.

99. Сведения о черепах из сталактитовой пещеры Бамбаш-Каба (пещера тысячи голов) на Чатырдаге.— Изв. ОЛЕАЭ, 1876, *20*, Труды антроп. отд., кн. 2, вып. 1, 43—44.

100. ⟨Вопросы университетского образования.⟩ — Материалы, собранные отделом высочайше учрежденной комиссии для пересмотра общего устава российских университетов при посещении их в сентябре, октябре и ноябре 1875 г., СПб., 1876, стр. 131, 333, 378—381*.

1877

101. ⟨О получении ангидрида нормальной пировинной кислоты.— Зас. РХО 7 апр. 1877 г.⟩ — ЖРХО, 1877, *9*, 190.

О том же.— Ber., 1877, *10*, 972.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *28*, 152.

102. ⟨О свойствах ангидрида нормальной пировинной кислоты.— Зас. РХО 5 мая 1877 г.⟩ — ЖРХО, 1877, *9*, 241.

О том же.— Ber., 1877, *10*, 1102—1103.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1877, [2], *28*, 349—350.

Реф. [по Bull. Soc. chim.]. — Normal Pyrotartaric Anhydride.— J. Ch. Soc., 1878, *34*, (2), 30.

103. Некоторые производные нормальной пировинной кислоты.— ЖРХО, 1877, *9*, 283—286.

104. ⟨Об определении теина и достоинствах чая.— Зас. ОЛЕАЭ 7 окт. 1876 г.⟩— Изв. ОЛЕАЭ, 1877, *24*, вып. 2, Протоколы зас. ОЛЕАЭ, 137.

105. Несколько слов о санитарных мерах в военное время.— Моск. вед., № 105, 1 мая 1877**.

---

* Фамилия Марковникова не называется, но или речь идет от имени «одного профессора химии» Московского университета в то время, когда Марковников был в нем единственным профессором химии, или его авторство очевидно из содержания.

** В Ломон. сб. (стр. 127) упоминается, что Марковников в 1875 г. напечатал в Современных ведомостях статью о непригодности воды из яузской буровой скважины. Однако газеты под таким названием в России в то время не выходило.

1878

106. Дезинфекция в Румынии и Болгарии. (Отчет Обществу попечения о больных и раненых воинах).— Здоровье, 1878, *4*, № 79, 5—8; № 80, 31—33; № 81, 54—55*.

107. ⟨О дезинфекционных средствах во время войны. — Зас. Моск. отд. РТО 16 ноября 1876 г.⟩ — Зап. Моск. отд. РТО, 1878, *1*, вып. 1, 58; вып. 2, прил., 4—5. (Совм. с О. К. Миллером).

108. ⟨[О новейших открытиях в химии. Сгущение газов.—Зас. Моск. отд. РТО 1878 г.]⟩ — Зап. Моск. отд. РТО, 1878, *1*, вып. 1, 60.

109. ⟨О группах специалистов в Московском отделении РТО.— Зас. Общего собрания членов Моск. отд. РТО 10 февр. 1877 г.⟩ — Зап. Моск. отд. РТО, 1878, *1*, вып. 2, прил., 21.

110. ⟨Об оплате счетов химической лаборатории.— Зас. Совета Моск. ун 20 дек. 1878 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за вторую половину 1878 г., М., 1880, стр. 118.

---

* «Извлечения из отчета, представленного Главному управлению Общества попечения о раненых и больных воинах по возвращении из командировки для осмотра и дезинфектирования врачебных учреждений, расположенных в Румынии и Болгарии», приводятся также в ст. Ф. Ф. Эрисмана, Дезинфекционные работы на театре военных действий в Европейской Турции в 1877—78 годах, Сборник сочинений по судебной медицине, судебной психиатрии, медицинской полиции, общественной гигиене, эпидемиологии, медицинской географии и медицинской статистике, издаваемый Медицинским департаментом, СПб., 1879, *3*, отд. 1, стр. 166, 168—170.

У Ф. Ф. Эрисмана имеется там же указание (стр. 165 и 167), что В. В. Марковниковым, совместно с А. И. Якобием и Ф. Ф. Эрисманом, был выработан в 1877 г. «проект инструкции для дезинфекции лазаретов, вагонов санитарных поездов, полей сражений, мест лагерных стоянок, взятых осадой городов и укрепленных мест» и что этот проект был с небольшим сокращением перепечатан Главным управлением Общества Красного Креста и выпущен в виде инструкции, но без указания фамилий авторов. «Инструкция для дезинфекции госпиталей, санитарных поездов и полей сражения», составленная В. В. Марковниковым, А. И. Якобием и Ф.Ф. Эрисманом, упоминается также в Ломон. сб. (стр. 123). О составлении ее сам Марковников сообщает в статье № 130 (стр. 85). Составителю, однако, отыскать эту инструкцию для просмотра не удалось.

1879

111. ⟨| Гомоитаконовая кислота.— Зас. РХО 3 мая 1879 г. |⟩—ЖРХО, 1879, *11*, 182 (Совм. с Г. Крестовниковым).

О том же.— Über Homoitakonsäure.— Ber., 1879, *12*, 1489.

Реф. [по Ber.] — Homoitaconic Acid.— J. Ch. Soc., 1880, *38*, 238.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1880, [2], *33*, 536—537.

112. Гомоитаконовая кислота.— ЖРХО, 1879, *11*, 255—256. (Совм. с Г. Крестовниковым).

То же.—Наст. том, стр. 433—434.

113. ⟨Об изготовлении речи к акту 1880 года.— Зас. Совета Моск. ун. 23 марта 1879 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за первую половину 1879 г., М., 1880. стр. 48.

114. Современная химия и русская химическая промышленность. Речь, произнесенная в торжественном собрании имп. Московского университета 12-го января 1880 года.— М., 1879*, 49 стр. с 1 табл.

То же.— Наст. том, стр. 637—676.

115. Общедоступное практическое руководство к дезинфекции для частных лиц, врачей, учебных заведений, госпиталей, фабрик и железных дорог.— М., 1879, 46 стр.

116. Появление чумы в России и средства предохраниться от нее, с кратким указанием способов обеззараживания (дезинфекции). Популярная брошюра.— М., 1879, 40 стр. (Совм. с П. Отрадинским).

117. По поводу эпидемии.— Русск. вед., № 7, 9 янв.; № 10, 12 янв. и № 13, 15 янв. 1879.

118. ⟨О чуме.⟩ — Русск. вед., № 21, 23 янв. 1879**.

119. К редактору «Русских ведомостей». ⟨О болезни профессора Якоби.⟩ — Русск. вед., № 35, 7 февр. 1879.

120. Следует ли в технических обществах обсуждать технические вопросы?— Русск. вед., № 115, 9 мая 1879.

---

* Очевидно, речь Марковникова была отпечатана заранее.

** Передовая статья.

121. К редактору «Русских ведомостей». ⟨О печи для сожигания нечистот в лаборатории Московского университета.⟩ — Русск. вед., № 232, 17 сент. 1879.

122. ⟨О дезинфекционных средствах во время войны.— Зас. Моск. отд. РТО 16 ноября 1876 г.⟩ — Стенографический отчет заседания Московского отделения Русского технического общества.— Зап. Моск. отд. РТО, 1879, *2*, вып. 1, 118—125, 128—134.

123. Доклад о деятельности группы по сбору пожертвований дезинфекционными материалами на военные потребности. (Читано в заседании 25 января 1879 г.).— Зап. Моск. отд. РТО, 1879, *2*, вып. 1, 135—140.

1880

124. ⟨|Об ангидриде итаконовой кислоты.—Зас. РХО 6 ноября 1880 г.|⟩— ЖРХО, 1880, *12*, 410.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1881, [2], *35*, 557—558.

125. Ангидрид итаконовой кислоты.— ЖРХО, 1880, *12*, 447—449.

126. Ueber Itakonsäureanhydrid.— Ber., 1880, *13*, 1844—1845.— Об ангидриде итаконовой кислоты.

Реф.— Sur l'anhydride itaconique.— Bull. Soc. chim., 1881, [2], *36*, 168.

Реф.— Itaconic Anhydride.— J. Ch. Soc., 1881, *40*, 155.

127. ⟨О тетрилендикарбоновой кислоте.— Зас. РХО 6 ноября 1880 г.⟩ — ЖРХО, 1880, *12*, 410 (Совм. с Г. Крестовниковым .

О том же.— Bull. Soc. chim., 1881, [2], *35*, 558—559.

128. Тетрилендикарбоновая кислота (гомоитаконовая).— ЖРХО, 1880, *12*, 449—461. (Совм. с Г. Крестовниковым).

То же.— Наст. том, стр. 435—449.

Реф. [по ЖРХО и Centr., *1881*, 117—119]— Ueber Tetrilendicarbonsäure (Homoitaconsäure).— Ber., 1881, *14*, 1402.

129. Ueber ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe.— Ber., 1880, *13*, 1842—1843.— О глицерине шестого углеродного ряда.

Реф.— Sur une glycérine de formule $C^6H^{11}(OH)^3$.— Bull. Soc. chim., 1881, [2], *36*, 163.

Реф.— A Six-Carbon Glycerol.— J. Ch. Soc., 1881, *40*, 146.

130. Отчет заведующего складом дезинфекционных материалов и уполномоченного по дезинфекции в Москве и ее окрестностях 1877 г. —Здоровье, 1880, *6*, № 130, 84—85; № 132, 131—132; № 133, 157—158; № 134, 196—197.

131. ⟨Телеграмма с соболезнованием по поводу смерти Н. Н. Зинина⟩.—Здоровье, 1880, *6*, № 135, 182—183 (Совм. с А. П. Сабанеевым, О. К. Миллером и А. И. Щербаковым).

132. ⟨|Об ученых трудах Д. И. Менделеева.—Зас. Совета Моск. ун. 22 ноября 1880 г.|⟩ —Протоколы зас. Совета Моск. ун. за вторую половину 1880 г. М., 1883, стр. 123.

132а. ⟨Письмо профессоров физико-математического факультета Московского университета Д. И. Менделееву⟩.—Молва, № 325, 24 ноября 1880. (Совм. с А. Ю. Давидовым, Ф. А. Бредихиным и другими).

1881

133. Tetrylendicarbonsäure (Homoïtakonsäure).— Ann., 1881, *208*, 333—349.— Тетрилендикарбоновая (гомоитаконовая) кислота. (Совм. с Г. Крестовниковым).

Реф.— Tetrylenedicarboxylic Acid (Homoitaconic Acid.).— J. Ch. Soc., 1881, *40*, 1127.

134. Dichlorhydrin und seine Oxydationsproducte.— Ann., 1881, *208*, 349—363.— Дихлоргидрин и продукты его окисления.

Реф.— Ber., 1881, *14*, 2416.

Реф.— Dichlorhydrin and its Oxydation-products.— J. Ch. Soc., 1881, *40*, 1120—1121.

135. ⟨|Исследование кавказской нефти.—Зас. РХО 5 февр. 1881 г.|⟩—ЖРХО, 1881, *13*, 174. (Совм. с В. Оглоблиным).

136. Исследование кавказской нефти.— ЖРХО, 1881, *13*, 179—183. (Совм. с В. Оглоблиным).

137. ⟨|О гексильном глицерине.—Зас. РХО 2 апр. 1881 г.|⟩ — ЖРХО, 1881, *13*, 331. (Совм. с И. Каблуковым).

О том же.— Sur une glycérine hexylique.— Bull. Soc. chim., 1882, [2], *37*, 346—347.

138. О гексильном глицерине.— ЖРХО, 1881, *13*, 353—358. (Совм. с И. Каблуковым).

Реф.— Ueber ein Hexylglycerin.— Ber., 1881, *14*, 1711—1712.

139. ⟨|О дезагрегации олова.— Зас. РХО 2 апр. 1881 г.|⟩ — ЖРХО, 1881, *13*, 331.

О том же.— Sur la transformation moléculaire de l'étain.— Bull. Soc. chim., 1882, [2], *37*, 347.

140. Заметка о дезагрегации олова.— ЖРХО, 1881, *13*, 358—360.

Реф.— Ueber die Desaggregation des Zinns.— Ber., 1881, *14*, 1704.

141. ⟨О сульфокислотах углеводородов нефти.— Зас. РХО 12 ноября 1881 г.⟩ — ЖРХО, 1881, *13*, 560. (Совм. с В. Оглоблиным).

О том же.— Bull. Soc. chim., 1882, [2], *38*, 167.

142. ⟨О допущении посторонних лиц в учебно-вспомогательные учреждения университета.— Зас. Совета Моск. ун. 7 марта 1881 г.⟩ — Протоколы зас. Совета Моск. ун. за первую половину 1881 г., М., 1883, стр. 40—41.

1882

143. ⟨Второе предварительное сообщение об исследовании кавказской нефти.— Зас. РХО 3 дек. 1881 г.⟩— ЖРХО, 1882, *14*, 2.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1882, [2], *38*, 170—171.

144. Исследование кавказской нефти. (Второе предварительное сообщение).— ЖРХО, 1882, *14*, 36—40. (Совм. с В. Оглоблиным).

Реф.— Untersuchung des kaukasischen Petroleums.— Ber., 1882, *15*, 733—734.

Реф.— Researches on Petroleum from Caucasus.— J. Ch. Soc., 1882, *42*, 390.

145. ⟨|Замечания на заметку Д. И. Менделеева о нефти.— Зас. РХО 4 февр. 1882 г.|⟩ — ЖРХО, 1882, *14*, 113.

146. ⟨Исследование углеводородов кавказской нефти.— Зас. РХО 4 ноября 1882 г.⟩ — ЖРХО, 1882, *14*, 354. (Совм. с В. Оглоблиным).

О том же.— Bull. Soc. chim., 1883, [2], *40*, 24—25.

Реф.— Chlorination of Hydrocarbons from Caucasian Petroleum.— J. Ch. Soc., 1883, *44*, 564.

147. Вывоз нефти за границу и русское нефтяное производство.— Моск. вед., № 15, 15 янв. и № 21, 21 января 1882.

То же.— Бак. изв., № 17, 25 февр. и № 18, 28 февр. 1882.

148. Исторический очерк выставок.— Всероссийская выставка 1882 года*, № 1, 20 мая; № 5, 24 мая; № 6, 25 мая и № 20, 8 июня 1882.

* Ежедневная газета, издававшаяся с мая по сентябрь 1882 г. под редакцией В. В. Марковникова.

149. Страна соляных озер. (Речь на съезде Русского технического общества 23 авг. 1882 г.) — Вс. выст. № 95, 24 авг. 1882.

То же.— Труды Съезда гг. членов Русского технического общества в Москве 1882 г., СПб., 1883, т. I, стр. 18 — 26.

150. ⟨Выступления по докладу В. И. Рагозина о запрете вывоза нефти за границу.— Зас. I отделения (фабричная и заводская промышленность) Торгово-промышленного съезда 8 июля 1882 г.⟩ — Вс. выст., № 53, 11 июля 1882.

То же.— Бак. изв., № 63, 5 авг. и № 64, 8 авг. 1882.

1883

151. ⟨Выступления в прениях по докладу А. И. Воейкова «О добывании и обработке природного асфальта в России и нуждах асфальтовой промышленности».— Зас. IV отд. (содовое производство, нефтяная промышленность и химические производства вообще) Съезда РТО 24 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда гг. членов Русского технического общества в Москве 1882 г., т. II, СПб., 1883, стр. 138.

152. ⟨Выступления в прениях по докладу К. И. Лисенко «Об обложении вывоза за границу сырой нефти и нефтяных остатков пошлиною».— Зас. IV отд. Съезда РТО 25 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 153—155, 156.

О том же*.— Вс. выст., № 103, 1 сент. и № 106, 4 сент. 1882.

153. ⟨Выступления в прениях по докладу А. А. Летнего «О мерах к развитию и удешевлению перевозки кавказской нефти к южным портам России по Закавказской железной дороге».—Зас. IV и IX отд. Съезда РТО 26 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 172, 175, 176.

О том же.— Вс. выст., № 100, 29 авг. 1882.

154. ⟨Выступления в прениях по докладу В. Б. Абрамовича «О мерах, представленных на обсуждение съезда Бакинским отделением Русского технического общества».— Зас. IV отд. Съезда РТО 27 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 195—196.

155. ⟨Выступления в прениях по докладу Н. Я. Николадзе «Замечания по поводу сообщения В. Б. Абрамовича».— Зас. IV отд. Съезда РТО 28 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 204—206.

О том же.— Вс. выст., № 106, 4 сент. 1882.

---

* В газете «Всероссийская выставка» напечатаны значительно более краткие отчеты, чем в Трудах Съезда, поэтому здесь и далее ссылки на эту газету, в нарушение хронологии, помещены вслед за ссылками на Труды. Большинство отчетов во «Всероссийской выставке» почти без изменения было перепечатано «Бакинскими известиями» в № 75—80 за 1882 год.

156. ⟨Выступления по докладу Б. И. Винера «О добыче на Кавказе и в других местностях России серы и о мерах к развитию этого промысла».— Зас. III и IV Отд. Съезда РТО 29 авг. 1882 г.⟩ —Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 224—226.

О том же.— Вс. выст., № 102, 31 авг. 1882.

157. ⟨Выступления по докладу А. А. Летнего «Дополнение к докладу, представленному им в заседании 26-го августа 1882 года», и по поводу письма А. М. Бутлерова о фальсификации воска. — Зас. IV отд. Съезда РТО 30 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 231—232.

158. ⟨Выступления при обсуждении резолюции по докладу К. И. Лисенко относительно наложения пошлины на нефть и ее фабрикаты, вывозимые за границу.— Зас. IV отд. Съезда РТО 30 авг. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. II, стр. 234—235, 237, 239, 240.

О том же.— Вс. выст., № 106, 4 сент. 1882.

159. ⟨Выступления в прениях по докладу Л. Э. Нобеля «О применении нефтяных остатков как топлива и для металлургических целей».— Зас. I и II отд. (горнозаводская промышленность, металлургия, каменноугольное дело и применения различного рода топлива) Съезда РТО 1 сент. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. I, стр. 205—207.

160. ⟨Выступления при обсуждении резолюций на соединенных заседаниях Съезда РТО 5, 6 и 7 сент. 1882 г.⟩ — Труды Съезда и т. д., т. III, стр. 497—499, 501, 503—506, 509, 510, 513, 520, 521, 526, 528—531, 539, 540, 545, 547—549, 551, 552, 554.

О том же.— Вс. выст., № 110, 8 сент. и № 111, 9 сент. 1882.

161. О сравнительном достоинстве различных смазочных материалов.—⟨Зас. Моск. отд. РТО 8 февр. 1883 г.⟩ —Техник, 1883, *2*, № 19, 10—13.

162. О каменной соли на Баскунчакском озере. —⟨Зас. Моск. отд. РТО 22 окт. 1883 г.⟩ — Техник, 1883, *2*, № 36, 12—16.

163. ⟨Выступления во время технической беседы в РТО 17 дек. 1882 г. по сообщению Л. Э. Нобеля «Ламповый вопрос и употребление мазута как топлива»⟩ —Зап. РТО, 1883, *17*, вып. 1, отд. 2, стр. 93—96, 105, 106.

Реф.— Бак. изв., № 55, 10 июля; № 56, 14 июля и № 69, 28 авг. 1883.

164. ⟨О химическом исследовании кавказской нефти.— Зас. Моск. отд. РТО 24 марта 1883 г.⟩ —в ст. Техническое общество, Русский курьер, № 10, 26 марта 1883.

Реф.— Бак. изв., № 30, 14 апр. 1883.

165. О химическом составе кавказской нефти.— Бак. изв., № 28, 7 апр. 1883.

166. <Исследование углеводородов нефти в лаборатории Московского университета.— Зас. РХО 7 апр. 1883 г.>.—ЖРХО, 1883, *15*, 273.

167. Исследование кавказской нефти.— ЖРХО, 1883, *15*, 237—268, 307—354. (Совм. с В. Оглоблиным).

То же.— В кн. В. Рагозин, Нефть и нефтяная промышленность, СПб., 1884, стр. 154—219.

То же.— Наст. том, стр. 329—416.

Реф.—Untersuchung des kaukasischen Erdöls.— Ber., 1883, *16*, 1873—1879.

Реф.— Recherches sur le pétrole du Caucase.— Bull. Soc. chim., 1884, [2], *41*, 258.

Реф. [по Bull. Soc. chim.]—Caucasian Petroleum.—J. Ch. Soc., 1884, *46*, 1276.

168. <|О происхождении третичных алкоголей по способу Бутлерова.— Зас. РХО 7 апр. 1883 г.|> — ЖРХО, 1883, *15*, 273.

169. О происхождении третичных алкоголей по способу Бутлерова.— ЖРХО, 1883, *15*, 404—408.

Реф.— Ueber die Entstehung tertiärer Alkohole nach der Methode von Butlerow.— Ber., 1883, *16*, 2284—2285.

Реф.— Formation des alcools tertiaires par le procédé de M. Boutlerow.— Bull. Soc. chim., 1884, [2], *41*, 259—260.

Реф. [по Bull. Soc. chim.] — Action of Zinc Propyl on Acetic Chloride.— J. Ch. Soc., 1884, *46*, 1280.

170. <Об исследовании и переработке кавказской нефти. Письмо В. Эйхлеру>.— Бак. изв., № 46, 9 июня 1883.

171. <Демонстрация новой горелки для бензина.— Зас. Моск. отд. РТО 22 окт. 1883 г.>— Бак. изв., № 89, 6 ноября 1883.

1884

172. Recherches sur le pétrole du Caucase.— Ann. chim. phys., 1884, [6], *2*, 372—484.— Исследования кавказской нефти. (Совм. с В. Оглоблиным).

173. <|О новом красящем веществе «канарине», открытом О.Миллером.— Зас. РХО 30 марта 1884 г.|> — ЖРХО, 1884, *16*, 376.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1884, [2], *42*, 328.

174. О новом красящем веществе «канарине», открытом О. Миллером. (Корреспонденция из Москвы).— ЖРХО, 1884, *16*, 380—382.

Реф.— Ueber das Kanarin. ein von O. Miller entdeckter neuer Farbstoff.— Ber., 1884, *17*, (2), 279.

175. ⟨Выступление на первом заседании Физико-химической комиссии Отделения физических наук ОЛЕАЭ 31 марта 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, (2), 249.

176. ⟨О печатании протоколов Химической группы Отделения физических наук ОЛЕАЭ в Журнале Русского физико-химического общества.— Зас. РХО 13 сент. 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, 639.

177. ⟨Об астраханите.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 25 окт. 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, (2), 293.

⟨О том же. — Зас. РХО 1 ноября 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, 689.

О том же.— Bull. Soc. chim., 1885, [2], *43*, 383.

178. Об астраханите.— ЖРХО, 1884, *16*, 690—694.

Реф.— Ueber den Astrachanit.— Ber., 1885, *18*, (2), 4—5.

Реф.— Astracanite.— J. Ch. Soc., 1885, *48*, 732—733.

179. ⟨Исследования кавказской нефти.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 25 окт. 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, (2), 293—296.

Реф.— Zur Untersuchung des kaukasischen Erdöls.— Ber., 1885, *18*, (2), 186.

180. ⟨О туркестанской манне.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 1 ноября 1884 г.⟩— ЖРХО, 1884, *16*, (2), 300.

Реф.— Turkestan Manna.— J. Ch. Soc., 1885, *48*, (1), 943.

181. ⟨О дотриаконтане.— Зас. ФКХ ОЛЕАЭ 1 ноября 1884 г.⟩ — ЖРХО, 1884, *16*, 2), 300.

182. Настоящее и будущее нефтяной промышленности в Австрии.— Моск. вед., № 14, 14 янв. 1884.

То же*. — Бак. изв., № 8, 26 янв.; № 10, 2 февр. и № 11, 5 февр. 1884.

Реф — Нефтяная промышленность в Австрии.— Техник, 1884, *4*, № 39, 11—12.

183. ⟨О температуре вспышки керосина.⟩— Бак. изв., № 8, 26 янв. 1884.

---

* Примечание редакции газеты: «Автор доставил нам статью в несколько исправленном виде».

184. О вывозе русской нефти в Западную Европу. Записка, составленная в заседаниях непременных членов химико-физической группы Московского отделения имп. Русского технического общества под председательством проф. В. В. Марковникова, с участием членов отделения М. Л. Лосева, В. И. Рагозина, Б. Г. Саркисова, Н. И. Клейн и представителей нефтяной промышленности: И. Ю. Давыдова, директора Товарищества В. И. Рагозин и К⁰ Ф. О. Аштон, Э. Е. Пельцер, С. М. Шибаева и Г. Ф. Чикнаверова, ⟨М., 1884⟩, 8 стр.

То же*.— О вывозе русской нефти в Западную Европу. ⟨Записка⟩, составленная Комиссией Моск. отд. РТО с участием представителей нефтяной промышленности под председательством В. В. Марковникова.— Бак. изв., № 29, 8 апр.; № 31, 15 апр.; № 36, 3 мая и № 38, 10 мая 1884.

185. Доклад председателя химической группы о результатах трудов Комиссии по вопросу о вывозе русской нефти за границу ⟨и выступления в прениях.— Общее собрание Моск. отд. РТО 5 и 12 мая 1884 г.⟩—Техник, 1884, *5*, № 56, 119—123, 124 и № 58, 153—155.

186. ⟨О⟩ поездке в Баку на съезд нефтепромышленников.⟩ — Бак. изв., № 64, 9 авг. 1884.

187. ⟨О воспрещении вывоза нефтяного сырья за границу.— Техническая беседа Бак. отд. РТО 3 сент. 1884 г.⟩ — Бак. изв., № 72, 6 сент.; № 73, 9 сент.; № 74, 13 сент. и № 75, 16 сент. 1884**.

О том же.— Каспий, № 195, 5 сент. 1884***.

188. ⟨О программе съезда нефтепромышленников.— Зас. Бак. отд. РТО 4 сент. 1884 г.⟩ — Каспий, № 197, 7 сент. 1884.

1885

189. ⟨Памяти А. Вюрца.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 14 марта 1885 г.⟩ — ЖРХО, 1885, *17*, (2), 120.

---

* Сокращенное изложение.

** Слова Марковникова, как указано в примечании редакции, «записаны и. д. секретаря и, восстановленные по заметкам, не могут быть переданными со стенографическою точностию, а заключают в себе лишь общий смысл сказанного». Печатание беседы Марковникова закончено не было.

*** Краткий отчет о заседании, причем указывается, что беседа состоялась 4 сентября.

190. ⟨К истории получения глицерина из диметилаллилкарбинола.— Зас. РХО 9 мая и 7 ноября 1885 г.⟩ — ЖРХО, 1885, *17*, 280—281 и 561—562.

191. Поездка в Астраханскую губернию и на Кавказ для исследования горьких соляных озер.— Горн. журн., 1885, *2*, 197—221.

192. Из экскурсий на юго-восточные окраины России. I. Баку, Моск. вед., № 17, 17 янв., II—V. Бакинские заводы, № 53, 23 февр.; № 67, 9 марта; № 113, 26 апр.; № 166, 18 июня 1885.

193. ⟨О загрязнении вод фабриками и заводами и о способе обезвреживания сточных вод на фабрике Товарищества Тверской мануфактуры Морозовых.— Зас. Моск. отд. РТО 9 ноября 1885 г.⟩— В ст. Московское отделение Императорского Технического общества, Моск. вед., № 313, 12 ноября 1885.

⟨|О водоочистительных сооружениях Тверской мануфактуры.— Зас. Моск. отд. РТО 9 ноября 1885 г.|⟩ — Зап. Моск. отд. РТО, 1885/86 акад. год, 1886, вып. 1, 17.

194. ⟨О газете «Бакинские известия». Из письма в редакцию⟩.— Бак. изв., № 72, 5 сент. 1885.

1886

195. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls.— Ann., 1886, *234*, 89—115.— Ароматические углеводороды кавказской нефти.

Реф.— Ber., 1886, *19*, 672.

Реф.— Les hydrocarbures aromatiques du pétrole du Caucase.— Bull. Soc. chim., 1887, [2], *47*, 465—466.

Реф.— Aromatic Hydrocarbons of Caucasian Petroleum.— J. Ch. Soc., 1886, *50*, 1015.

196. ⟨Замечания к сообщению П. В. Зубова «Об исследовании крымских вин». — Зас. ФХК ОЛЕАЭ 28 марта 1886 г.⟩ — ЖРХО, 1886, *18*, (2), 135.

197. ⟨Об открытии всенародной подписки на сооружение памятника А. М. Бутлерову.— Зас. РХО 4 дек. 1886 г.⟩ — ЖРХО, 1886, *18*, 477—478. (Совм. с А. Г. Столетовым, Н.Е. Жуковским и др.).

То же.— ⟨Зас. Отд. физ. наук ОЛЕАЭ 5 дек. 1886 г.⟩—Изв. ОЛЕАЭ, 1890, *65*, Труды отд. физ. наук, *3*, вып. 1, 9—10.

198. Органическая химия. Лекции, читанные в 1880/81 акад. году, б. м., литогр., 1886, 365 стр.

199. ⟨Выступление в общем собрании членов Моск. отд. РТО 17 окт. 1886 г. в день десятилетия деятельности Отделения.⟩ — Зап. Моск. отд. РТО. 1886—1887 акад. год, 1886, вып. 7—8, 40—42.

1887

200. Нормальный курс аналитической химии. Часть первая. Качественный анализ с приложением правил для производства судебно-химических исследований. Для высших и средних учебных заведений и фармацевтов.— М., 1887, VIII + 119 + 1 нен. стр.

201. ⟨О памятнике А. М. Бутлерову.— Зас. РХО 8 янв. 1887 г.⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, 55.

202. Воспоминания и черты из жизни и деятельности А. М. Бутлерова.— ЖРХО, 1887, *19*, прил., 69—96.

То же (отрывок). — Наст. том, стр. 824—832.

203. ⟨О месторождениях тенардита в России.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 14 марта 1887 г.⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, (2), 155.

⟨|Месторождения тенардита.— Зас. РХО 26 марта 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, 243.

204. Месторождение тенардита в России.—ЖРХО, 1887, *19*, 245—252.

Реф.— Occurrence of Thenardite in Russia.— J. Ch. Soc., 1888, *54*, 793—794.

Реф.— Vorkommen von Thenardit in Russland.— Z. Kryst., 1889, *15*, 558—559*.

205. ⟨О дигидротенардите.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 14 марта 1887 г⟩. — ЖРХО, 1887, *19*, (2), 155.

⟨|Дигидротенардит, новый минерал.— Зас. РХО 26 марта 1887 г.|⟩—ЖРХО, 1887, *19*, 243.

206. Дигидротенардит, $SO_4Na_2 + 2H_2O$ (новый минерал).— ЖРХО, 1887, *19*, 252—254.

Реф.— Dihydrothenardit, ein neues Mineral.— Ber., 1887, *20*, (2), 546.

Реф.— Dihydrothenardite, a New Mineral.— J. Ch. Soc., 1888, *54*, 794.

207. ⟨|О химическом характере нафтенов.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 12 мая 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, (2), 156. (Совм. с И. Шпади).

⟨|О том же.— Зас. РХО 5 февр. 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, 124.

208. О химическом характере нафтенов. (Предварительное сообщение).— ЖРХО, 1887, *19*, 171—172.

---

* Референт (Вл. Вернадский) делает дополнение от своего имени.

209. ⟨О нафтеновых кислотах.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 12 мая 1887 г.⟩— ЖРХО, 1887, *19*, (2), 156—157.

210. ⟨|О перегонке и нагревании жидкостей, кипящих неспокойно.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 12 мая 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, (2), 158.

⟨|Перегонка под уменьшенным давлением и нагревание жидкостей, кипящих неспокойно.— Зас. РХО 10 сент. 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, 492.

211. Перегонка под уменьшенным давлением и нагревание жидкостей, кипящих неспокойно.— ЖРХО, 1887, *19*, 520—521.

Реф.— Destillation unter vermindertem Druck und Erwärmung unter Stossen siedender Flüssigkeiten.— Ber., 1888, *21*, (2), 57.

Реф.— Method for avoiding «Bumping» in Distillation.— J. Ch. Soc., 1888, *54*, 1155.

212. ⟨|О способах количественного определения составных частей в смесях растительных и минеральных масел.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 12 мая 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, (2), 158.

213. ⟨|О химическом характере нафтенов.— Зас. РХО 10 сент. 1887 г.|⟩ — ЖРХО, 1887, *19*, 492. (Совм. с И. Шпади).

214. Исследование кавказской нефти. О химическом характере нафтенов.— ЖРХО, 1887, *19*, 516—520. (Совм. с И. Шпади).

215. Zur Constitution der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, des kaukasischen Petroleums.— Ber., 1887, *20*, 1850—1853.— К вопросу о конституции углеводородов C_nH_{2n} кавказской нефти. (Совм. с И. Шпади).

Реф.— Recherches sur la constitution des carbures C^nH^{2n} du pétrole du Caucase. — Bull. Soc. chim., 1887, [2], *48*, 723—725.

Реф.— Constitution of the Hydrocarbons C_nH_{2n} from Caucasian Petroleum.— J. Ch. Soc., 1887, *52*, 912.

216. Производные бензола, или ароматические соединения. (Курс органической химии, читанный в 1886/7 г.).— б. м., литогр., б. г., 153+1 нен. стр.

217. ⟨Речь при торжественном открытии химической лаборатории Московского университета 14 сент. 1887 г.⟩ — В ст. Новая химическая лаборатория Московского университета, Моск. вед., № 255, 16 сент. 1887.

То же.— Ломон. сб., М., 1901, стр. 272—279.

218. ⟨Особое мнение по вопросу о преподавании химии на математическом отделении факультета.⟩ — Протоколы зас. Совета С.-Петерб. ун. за вторую половину 1886—1887 акад. года, 1887, № 36, 137—139. (Совм. с Ф. А. Бредихиным, В. Я. Цингером и др.).

1888

219. ⟨Исследования тетрилендикарбоновой кислоты.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 18 мая 1888 г.⟩ — ЖРХО, 1888, *20*, (2), 115.

220. ⟨О некоторых лабораторных применениях нефтяных масел. а) Приготовление порошкообразного натрия. б) Дефлегматор Визингера.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 18 мая 1888 г.⟩ — ЖРХО, 1888, *20*, (2), 117—118.

221. ⟨О гексанафтене.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 18 мая 1888 г.⟩ — ЖРХО, 1888, *20*, (2), 118. (Совм. с И. Шпади).

222. ⟨О некоторых способах количественного определения таннина.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 27 окт. 1888 г.⟩ — ЖРХО, 1888, *20*, (2), 235—236.

223. Происхождение соляных озер в Южной России и в частности озера Тамбукан. (Читано в заседании Русского бальнеологического общества в Пятигорске 16-го июля 1888 г.).— Пятигорск, 1888, 39 стр.*

То же.—Сб. Памяти Владимира Васильевича Марковникова, М., 1905, 39 стр. отд. пагин.

224. Обезвреживание сточных вод Товарищества Тверской мануфактуры. К вопросу о загрязнении природных вод фабричными отбросами. Доклад, читанный в Общем собрании Моск. отд. РТО 9 ноября 1885 г.— Зап. Моск. отд. РТО, 1888, вып. 9—10, прил., 17 стр. + 1 табл. + 5 лл. чертежей, из них 4 лл. цветных.

1889

225. Предисловие редактора ⟨и примечания⟩. — В кн. К. Винклер, Практический курс объемного анализа. Руководство к изучению титрирного метода, пер. ⟨с нем.⟩ В. Ижевского, под редакцией, с предисловием и примечаниями проф. В. В. Марковникова, М., 1889, 142 стр.

226. ⟨О строении пиридинов. —Зас. ФХК ОЛЕАЭ 20 апр. 1889 г.⟩—ЖРХО, 1889, *21*, (2), 127—128.

227. ⟨Исследование продуктов конденсации каприльного алкоголя.—Зас. ФХК ОЛЕАЭ 20 апр. 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1889, *21*, (2), 128. (Совм. с П. В. Зубовым).

228. ⟨Производные нафтенов в общей системе органических соединений.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 4 мая 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1889, *21*, (2), 130—133.

* De visu составителем не просмотрено.

228а. ⟨Предварительное сообщение о гидробензойной кислоте.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 28 сент. 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1889, *21*, (2), 177—178.

1890

229. ⟨О низших углеводородах нефти.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 19 окт. 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, (2), 3.

⟨О низших углеводородах кавказской нефти.— Зас. РХО 7 дек. 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, 2.

230. Исследование кавказской нефти.— ЖРХО, 1890, *22*, 23—26.

Реф.— Caucasian Petroleum.— J. Ch. Soc., 1891, *60*, 185—186.

231. ⟨|Поправка к статье о дигидротенардите.— Зас. РХО 7 дек. 1889 г.|⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, 2.

232. Поправка к статье о дигидротенардите.— ЖРХО, 1890, *22*, 26—27.

Реф.— Berichtigung zum Aufsatz über den Dihydrothenardit.— Ber., 1890, *23*, (2), 192.

Реф.— Dihydrothenardite.— J. Ch. Soc., 1891, *60*, 156—157.

233. ⟨О производных гептаметилена.— Зас. Секции химии Восьмого съезда русских естествоиспытателей и врачей в С.-Петербурге 29 дек. 1889 г.⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, 77.

234. Исследования из ряда нафтенов или полиметиленов.— ЖРХО, 1890, *22*, 275—279.

То же.—Наст. том, стр. 465—470.

Реф.— Naphthenes and Polymethylenes.— J. Ch. Soc., 1892, *62*, 1310—1311.

235. Dérivés de l'heptaméthylène.— C. r., 1890, *110*, 466—468.

Реф.— Abkömmlinge des Heptamethylens.— Ber., 1890, *23*, (2), 282.

Реф.— Derivatives of Heptamethylene.— J. Ch. Soc., 1890, *58*, 728—729.

236. ⟨|Демонстрация препаратов мелезитозы и ее производных.— Зас. Секции химии Восьмого съезда русских естеств. в С.-Петербурге 2 янв. 1890 г.|⟩— ЖРХО, 1890, *22*, 80.

237. ⟨О тетрилендикарбоновых кислотах.— Зас. Секции химии Восьмого съезда русских естеств. в С.-Петербурге 2 янв. 1890 г.⟩ — ЖРХО, 1890, *22*,80.

238. О тетраметилендикарбоновых кислотах.— ЖРХО, 1890, *22*, 279—290.

То же.—Наст. том, стр. 450—464.

Реф.— Ueber die Tetramethylendicarbonsäuren.— Ber., 1890, *23*, (2), 432.

Реф.— Tetramethylendicarboxylic Acids.— J. Ch. Soc., 1892, *62*, 1306—1308.

239. ⟨Предварительное сообщение о получении гексагидробензойной кислоты.— Зас. Секции химии Восьмого съезда русских естеств. в С.-Петербурге 6 янв. 1890 г.⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, 82.

240. ⟨|О температурах кипения полиметиленовых углеводородов.— Зас. ФХК ОЛЕАЭ 8 марта 1890 г.|⟩ — ЖРХО, 1890, *22*, (2), 61.

241. Ueber das Rosenöl. (Vorläufige Mittheilung).— Ber., 1890, *23*, 3191.— О розовом масле. (Предварительное сообщение).

Реф.— Sur l'essence de roses. — Bull. Soc. chim., 1891, [3], *6*, 123—124.

Реф.— Rose-oil.— J. Ch. Soc., 1891, *60*, 219.

242. ⟨О соляных озерах юго-восточных степей России.— Зас. Отд. физ. наук ОЛЕАЭ 2 марта 1886 г.⟩ — Изв. ОЛЕАЭ, 1890, *65*, Труды Отд. физ. наук, *3*, вып. 1, 7—8.

243. ⟨Замечания по поводу речи В. Крукса «О происхождении химических элементов».— Зас. Отд. физ. наук ОЛЕАЭ 5 дек. 1886 г.⟩ — Изв. ОЛЕАЭ, 1890, *65*, Труды Отд. физ. наук, *3*, вып. 1, 10—11.

1891

244. ⟨Замечания по поводу статьи Е. Е. Вагнера о строении камфена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 1 ноября 1890 г.⟩ — ЖРХО, 1891, *23*, (2), 3.

245. Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner. — Ber., 1891, *24*, 67—70.— Замечания по поводу сообщения Е. Вагнера.

Реф.— The Presence of Ethylene Linkages in Terpenes.— J. Ch. Soc., 1891, *60*, (1), 464.

246. ⟨|Гидрогенизация бензойной кислоты.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 1 ноября 1890 г.|⟩ — ЖРХО, 1891, *23*, (2), 3. (Совм. со студ. Лавровым).

247. По поводу пересмотра таможенного тарифа.—Моск. вед., № 316, 15 ноября; № 317, 16 ноября; № 321, 20 ноября; № 328, 27 ноября; № 358, 28 дек. 1890; № 4, 4 янв. 1891*.

* Первая статья этой серии появилась под названием «Несколько слов по поводу пересмотра таможенного тарифа», а последние — под названием «О тарифе на краски» и т. д. (см. № 248—250). Затем все эти статьи вышли отдельным изданием.

248. О тарифе на краски. — Моск. вед., № 8, 8 янв.; № 11, 11 янв. 1891.

249. О тарифе на самородные красильные вещества и некоторые химические продукты.— Моск. вед., № 16, 16 янв. 1891.

250. О тарифе на фармацевтические препараты.— Моск. вед., № 17, 17 янв. 1891.

251. Несколько слов по поводу пересмотра таможенного тарифа.— М., 1891, 31 стр.

1892

252. ⟨О конденсации и окислении нафтенов.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 30 ноября 1891 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 26.

253. ⟨Нафтены и их производные в общей системе органических соединений.— Зас. РХО 6 февр. 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, 61—62.

254. Нафтены и их производные в общей системе органических соединений.— ЖРХО, 1892, *24*, 141—179.

255. Нафтены и их производные в общей системе органических соединений. — М., 1892, 44 стр.*

То же.— Наст. том, стр. 471—522.

256. Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen.— J. pr. Ch., 1892, [2], *45*, 561—580; *46*, 86—106.— Нафтены и их производные в общей системе органических соединений.

Реф.— Ber., 1892, *25*, (2), 668—669, 789.

Реф.— Naphtenes and their Derivatives in the General System of Organic Compounds.— J. Ch. Soc., 1892, *62*, 1182, 1311.

257. ⟨Об организации исследования пищевых продуктов.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 8 февр. 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 66.

258. ⟨Памяти Г. Коппа.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 10 марта 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 68—69.

259. ⟨Памяти А. В. Гофмана.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 144.

260. ⟨О гидрогенизации ароматических кислот.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 117—118.

* Это — отдельное издание статьи в ЖРХО, переработанной автором.

261. ⟨Об окислении ментена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, (2), 118.

262. ⟨|Гидрогенизация бензойной кислоты.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 24 сент. 1892 г.|⟩— ЖРХО, 1892, *24*, (2), 201.

263. Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.— Ber., 1892, *25*, 370—372.— К истории гидробензойных кислот.

Реф.— Sur les acides hydrobenzoïques.—Bull. Soc. chim., 1892, [3], *8*, 751.

Реф.— Hydrobenzoic Acids.— J. Ch. Soc., 1892, *62*, 714—715.

264. ⟨|О гептанафтеновой кислоте.— Зас. РХО 8 окт. 1892 г.|⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, 545—546.

265. Исследование из класса нафтеновых соединений. Гептанафтеновая кислота (гексагидробензойная).— ЖРХО, 1892, *24*, 552—566.

То же.—Наст. том, стр. 523—539.

Реф.— Sur l'acide heptanaphténique (méthylhexahydrobenzoïque).— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 343—345.

266. Ueber die Heptanaphtensäure (Hexahydrobenzoësäure).— Ber., 1892, *25*, 3355—3366.— О гептанафтеновой (гексагидробензойной) кислоте.

Реф.— Sur l'acide heptanaphténique (acide hexahydrobenzoique.)— Bull. Soc. chim., 1893, [3], *10*, 368—369.

Реф.— Heptanaphthenic (Hexahydrobenzoic) Acid.— J. Ch. Soc., 1893, *64*, (1), 93.

267. Примечание ⟨к статье студ. В. Рагозина «Получение и свойства цинкизопропила⟩.— ЖРХО, 1892, *24*, 551—552.

268. ⟨Исследование болгарского розового масла.— Зас. РХО 5 ноября 1892 г.⟩ — ЖРХО, 1892, *24*, 632—633.

269. Исследование болгарского розового масла.— ЖРХО, 1892, *24*, 663—686. (Совм. с А. Н. Реформатским).

Реф.—Recherches sur l'essence de roses de Bulgarie.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 652—654.

Реф.— Bulgarian (Turkish) Oil of Roses.— J. Ch. Soc., 1893, *64*, (1), 662—663.

270. L'action du brome en présence du bromure d'aluminium sur les carbures à chaînes cycliques.— C. r., 1892, *115*, 440—442.— Действие брома на циклические углеводороды в присутствии бромистого алюминия.

Реф.— Einwirkung des Broms bei Anwesenheit von Bromaluminium auf ringförmig constituirte Kohlenwasserstoffe.— Ber., 1892, *25*, (2), 857—858.

Реф.— Action of Bromine on Closed Chain Hydrocarbons in Presence of Aluminium Bromide.— J. Ch. Soc., 1893, *64*, (1), 13.

271. Sur un nouvel hydrocarbure, le subérène.— C. r., 1892, *115*, 462—464.— О новом углеводороде — суберене.

Реф.— Ueber das Suberen, einen neuen Kohlenwasserstoff.— Ber., 1892, *25*, (2), 858.

Реф.— Suberene, a New Hydrocarbon.— J. Ch. Soc., 1893, *64*, (1), 13—14.

272. ⟨Библиографическая заметка.⟩ «Технология нефти» К. И. Тумского. Выпуск 1. Нефть.— Русск. вед., № 74, 16 марта 1892.

273. Русский деготь или иностранная карболка? Письмо к издателю.— Моск. вед., № 322, 20 ноября 1892.

1893

274. ⟨|Об исследовании болгарского розового масла.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ без даты.|⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, (2), 2. (Совм. с А. Н. Реформатским).

275. Untersuchung des bulgarischen Rosenöls.—J. pr. Ch., 1893, [2], *48*, 293—314.—Исследование болгарского розового масла. (Совм. с А. Н. Реформатским).

Реф.— Ber., 1893, *26*, (2), 810.

Реф.— Recherches sur l'essence de rose de Bulgarie.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 507—509.

276. ⟨Замечания по поводу статей В. Мейера «Замещение в жирном ряде» — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 2 дек. 1892 г.⟩—ЖРХО, 1893, *25*, (2), 35—36.

Реф.— La substitution dans la série grasse.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 877—878.

277. ⟨О получении бензолов из кавказской нефти.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 20 янв. 1893 г.⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, (2), 38—39.

278. ⟨|О приготовлении субериновой кислоты.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 21 апр. 1893 г.|⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, (2), 163.

⟨О приготовлении и свойствах субериновой кислоты.— Зас. РХО 13 мая 1893 г.⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, 306.

279. Заметка о приготовлении и свойствах пробковой кислоты.— ЖРХО, 1893, *25*, 378—381.

Реф.—Ueber Darstellung und Eigenschaften der Korksäure.—Ber., 1893, *26*, (2), 814.

Реф.— Sur la préparation et les propriétés de l'acide subérique (octane dioïque).— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 889—890.

280. Beitrag zur Darstellung der Korksäure.— Ber., 1893, *26*, 3089—3092.— О приготовлении пробковой кислоты.

Реф.— Sur la préparation de l'acide subérique (octanedioïque).— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 414—415.

Реф.— Preparation of Suberic Acid.— J. Ch. Soc., 1894, *66*, (1), 172.

281. Примечание ⟨к статье В. Рудевича «Исследование β-деканафтена из кавказской нефти. (Предварительное сообщение)»⟩.— ЖРХО, 1893, *25*, 389.

282. ⟨|К исследованию кавказской нефти.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 21 апр. 1893 г.|⟩— ЖРХО, 1893, *25*, (2), 163.

283. ⟨Исследование суберона (часть первая и вторая). — Зас. РХО 13 мая и 2 дек. 1893 г.⟩— ЖРХО, 1893, *25*, 304—306 и 691—692.

⟨|О710 субероне. — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 29 сент. 1893 г.|⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, (2), 190.

284. Исследование суберона.— ЖРХО, 1893, *25*, 364—378, 547—564.

То же.— Наст. том, стр. 540—576.

Персв.*— Untersuchung des Suberons.—J. pr. Ch., 1894, [2], *49*, 409—444.

Реф.— Ber., 1893, *26*, (2), 813—814; 1894, *27*, (2), 47—49.

Реф.— Recherches sur la subérone.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 890—891.

Реф. [по J. pr. Ch.] — Recherches sur la subérone.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 1436—1439.

---

* Перевод автора.

Реф.— Suberone.— J. Ch. Soc., 1894, *66*, (1), 160—161, 265—266.

285. ⟨|О нафтеновых кислотах.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 29 сент. 1893 г.|⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, (2), 190.

286. ⟨Замечания по поводу сообщения Н. М. Кижнера «О действии азотной кислоты на нононафтенамин».—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 27 окт. 1893 г.⟩—ЖРХО, 1893, *25*, (2), 191.

287. ⟨Об изомерных октонафтеновых кислотах.—Зас. РХО 2 дек. 1893 г.⟩— ЖРХО, 1893, *25*, 689—690 (Совм. с учениками).

288. Изомерные октонафтеновые кислоты.— ЖРХО, 1893, *25*, 631—654. (При участ. В. Зернова, А. Гагмана и С. Серебрякова).

Реф.— Isomere Octonaphthensäuren.— Ber., 1894, *27*, (2), 195—197.
Реф.— Isomères des acides octonaphténiques.—Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 1223—1227.

289. ⟨О низших эфирах природных нафтеновых кислот.— Зас. РХО 2 дек. 1893 г.⟩ — ЖРХО, 1893, *25*, 690—691.

290. Заметка о низших эфирах природных нафтеновых кислот.— ЖРХО, 1893, *25*, 654—656.

Реф.— Ueber die niederen Ester der natürlichen Naphthensäuren.— Ber., 1894, *27*, (2), 197.
Реф.— Sur les èthers des acides naphténiques isomères.— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 1180—1181.
Реф.— Ethereal Salts of Natural Naphthenic Acids.— J. Ch. Soc., 1894, *66*, (1), 532.

1894

291. ⟨Речь по поводу 25-летия со дня организации Русского химического общества.⟩— Русское химическое общество. XXV (1868—1893). Отделение химии Русского физико-химического общества. Отчет об экстренном общем собрании Русского физико-химического общества 6 ноября 1893 г., СПб., 1894*, стр. 56—69.

То же.— Двадцатипятилетие Русского химического общества.— Наст. том, стр. 677—692.

292. Ueber die isomeren Octonaphtensäuren (Cyclohexanmethylcarbonsäure).— J. pr. Ch., 1894, [2], *49*, 64—89. (При участии В. Зер-

* Этот отчет помещен также в виде приложения к ЖРХО за 1894 г.

нова, А. Гагмана и С. Серебрякова).— Об изомерных октонафтеновых кислотах (циклогексанметилкарбоновая кислота).

Реф.— Sur les acides orthonaphténiques isomères (méthylcyclohexanecarboniques).— Bull. Soc. chim., 1894, [3], *12*, 703—706.

Реф.— Isomeric Octonaphthenic (Cyclohexamethylcarboxylic or Hexahydrorthotoluic) acids.— J. Ch. Soc., 1894, *66*, (1), 244—246.

293. ⟨Замечания по поводу доклада Н. А. Меншуткина «О скорости образования сложных аминов».—Зас. Хим. секции Девятого съезда естествоиспытателей и врачей в Москве 8 янв. 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1894, *26*, (2), 10.

294. ⟨Об изомерных октонафтенах, полученных из ксилолов.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 марта 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1894, *26*, (2), 62.

295. ⟨О действии безводного медного купороса на нафтены и их производные. —Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 марта 1894 г.⟩—ЖРХО,1894, *26*, (2), 62—63.

296. ⟨О нахождении ароматических углеводородов в нефти.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 марта 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1894, *26*, (2), 63.

297. ⟨|К разъяснению вопроса о составе розового масла.— Зас. РХО 5 мая 1894 г.|⟩— ЖРХО, 1894, *26*, 167.

298. К разъяснению вопроса о составе розового масла.— ЖРХО, 1894, *26*, 197—202. (Совм. с А. Н. Реформатским).

Реф.—Zur Frage über die Zusammensetzung des Rosenöls.—Ber., 1894, *27*, (2), 625.

1895

299. ⟨Производные октонафтена 1.3.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 19 дек. 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 2—3.

Реф.— Dérivés de l'octonaphtène 1.3.— Bull. Soc. chim., 1895, [3], *14*, 1312—1313.

300. ⟨Нононафтеновые кислоты и кислота деканафтеновая.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 19 дек. 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 3—4.

Реф.— Acide nononaphténique et acide décanaphténique.— Bull. Soc. chim., 1895, [3], *14*, 1311—1312.

301. ⟨Производные суберона.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 19 дек. 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 4—5.

302. ⟨О параоксиметилгептанафтеновой кислоте. (Предварительное сообщение).— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 19 дек. 1894 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 5.

303. ⟨О нефтяном гексанафтене.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 9 марта 1895 г.⟩— ЖРХО, 1895, *27*, (2), 71—72.

304. Ueber das Vorkommen des Hexanaphtens in kaukasischer Naphta. — Ber., 1895, *28*, 577—578. — О присутствии гексанафтена в кавказской нефти.

Реф.— Sur la présence de l'hexanaphtène dans les pétroles du Caucase.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 368.

Реф.— Occurrence of Hexanaphthene in Caucasian Naphtha.— J. Ch. Soc., 1895, *68*, (1), 271.

305. ⟨Замечания по поводу сообщения Н. Д. Зелинского «Некоторые данные о гексаметилене».— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 19 апр. 1895 г.⟩— ЖРХО, 1895, *27*, (2), 129—130.

306. ⟨Исследование изомеров гексанафтена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1895 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 179—180. (Совм. с М. И. Коноваловым).

307. Untersuchungen über die Isomeren des Hexanaphtens (Cyclohexan).—Ber., 1895, *28*, 1234—1237. (Совм. с М. И. Коноваловым).— Исследования изомеров гексанафтена (циклогексан).

Реф.— Sur les isomères du cyclohexane (hexaméthylène).— Bull. Soc. chim., 1895, [3], *14*, 1293—1294.

Реф.— Isomerides of Hexanaphthene (Cyclohexane).— J. Ch. Soc., 1895, *68*, (1), 454.

308. ⟨Дальнейшие исследования изооктонафтена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1895 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 180.

Реф. — Recherches nouvelles sur l'isooctonaphtène.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 1106—1107.

309. ⟨Продукты окисления нафтенов.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1895 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 180—181.

Реф.— Produits d'oxydation des naphtènes.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 1113.

310. ⟨О переносе срока присуждения малой премии имени А. М. Бутлерова на 1896 год.— Зас. РХО 4 мая 1895 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, 317. (Совм. с Н. Н. Бекетовым, Н. А. Меншуткиным, М. Д. Львовым и А. М. Зайцевым).

311. ⟨Замечание при чтении протокола предыдущего заседания. О выступлении Н. Д. Зелинского.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 15 мая 1895 г.⟩ — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 182.

312. ⟨|Демонстрация смесительного аппарата для химических реакций.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 15 мая 1895 г.|⟩—ЖРХО, 1895, *27*, (2), 182.

313. Смесительный снаряд для химических реакций.— ЖРХО, 1895, *27*, 293—296.

Реф.— Appareil pour mélanger les substances pendant les réactions chimiques.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 209.

314. <|О содержании письма от Стомана: «О теплотах сгорания суберона и некоторых его производных, а также гексагидробензола и гексанафтена».— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 15 мая 1895 г.|> — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 183.

315. Некоторые производные гептаметилена и их термические свойства.— ЖРХО, 1895, *27*, 285—293.

Реф.— Einige Derivate des Heptamethylens und deren thermische Eigenschaften.— Ber., 1896, *29*, (2), 89—90.

Реф.— Sur quelques dérivés de l'heptaméthylène et leurs propriétés thermiques.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 262—264.

316. <О парапсевдопропилнафтеновой кислоте.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 15 мая 1895 г.> — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 183. (Совм. с Клушенцовым).

Реф.— Sur l'acide parapseudopropylnaphténique.— Bull. Soc. chim. 1896, [3], *16*, 1112—1113.

317. <Памяти Л. Пастера.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 25 сент. 1895 г.> — ЖРХО, 1895, *27*, (2), 184—186.

318. <О сроках присуждения большой премии имени А. М. Бутлерова.— Зас. РХО 5 окт. 1895 г.>— ЖРХО, 1895, *27*, 440—441. (Совм. с Н. А. Меншуткиным, М. Д. Львовым, А. А. Волковым, А. И. Горбовым, Д. П. Коноваловым и Ф. Ф. Бейльштейном).

319. Кавказские минеральные воды. Наблюдения и заметки.— Новости и биржевая газета, 1-е изд., № 133, 16(28) мая; № 135, 18(30) мая; № 140, 24 мая (5 июня); № 144, 28 мая (9 июня); № 148, 1(13) июня; № 149, 2(14) июня 1895.

То же.— Отдельное издание.— СПб., 1895, 40 стр.*

1896

320. Ein Mischapparat zur Beschleunigung chemischer Reactionen.— Ann., 1896, *289*, 254—257.— Смесительный аппарат для ускорения химических реакций.

Реф.— Ber., 1896, *29*, (2), 145.

Реф.— Appareil mélangeur pour activer les réactions chimiques.— Bull. Soc. chim., 1896, [3], *16*, 737.

---

* В. Ломон. сб. (стр. 126) указывается, что еще в 1885 г. в Московских ведомостях появилась статья Марковникова об Абас-Тумане. Эту статью, однако, составителю отыскать не удалось.

Реф.— Mixer for accelerating Chemical Reactions.—J. Ch. Soc., 1896 *70*, (2), 297.

321. ⟨Замечание по поводу сообщения А. В. Сапожникова о водных растворах ацетона.— Зас. РХО 11 янв. 1896 г.⟩ — ЖРХО, 1896, *28*, 114.

322. ⟨О старом и новом колодце Нарзана.— Зас. РХО 11 янв. 1896 г.⟩ — ЖРХО, 1896, *28*, 110—111.

323. Причины изменений в новом колодце Нарзана.— ЖРХО, 1896, *28*, 278—283.

324. Причины изменения Нарзана и средства к их устранению. (Доклад, читанный в V секции Русского общества охранения народного здравия 4 января 1896 г.) — Журн. Русск. об-ва охранения народного здравия, 1896, *6*, № 3, 211—255.

325. ⟨О синтетическом метилпентаметилене.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 15 февр. 1896 г.⟩ — ЖРХО, 1896, *28*, (2), 125. (Совм. с М. И. Коноваловым).

Реф.— Sur le méthylpentaméthylène synthétique.— Bull. Soc. chim., 1897, [3], *18*, 95.

326. ⟨Об азелоне.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 8 апр. 1896 г.⟩ — ЖРХО, 1896, *28*, (2), 128.

1897

327. ⟨Из исследований производных циклопентана. Исследование кислоты Аскана.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 28 окт. 1896 г.⟩ — ЖРХО, 1897, *29*, (2), 47—49.

Реф.— Sur les dérivés du cyclopentane; étude de l'acide d'Aschan.— Bull. Soc. chim., 1897, [3], *18*, 992—993.

328. ⟨О превращении циклических аминов в углеводороды.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 5 февр. 1897 г.⟩ — ЖРХО, 1897, *29*, (2), 121—122.

О том же.— Зас. РХО 3 апр. 1897 г. — ЖРХО, 1897, *29*, 281—282.

Реф.— Transformation des amines cycliques en hydrocarbures.— Bull. Soc chim., 1897, [3], *18*, 1269.

329. ⟨|Гидрогенизация куминовой кислоты.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 7 окт. 1897 г.|⟩ — ЖРХО, 1897, *29*, (2), 199.

330. ⟨|Об определении некоторых составных частей нефти по удельному весу.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 26 ноября 1897 г.|⟩ — ЖРХО, 1897, *29*, (2), 228.

331. Ueber einige neue Bestandtheile der kaukasischen Naphta. (Vorläufige Mittheilung).— Ber., 1897, *30*, 974—977.— О некоторых новых составных частях кавказской нефти. (Предварительное сообщение).

Реф.— Sur quelques nouveaux constituants des pétroles du Caucase.— Bull. Soc. chim., 1898, [3], *20*, 367.

Реф.— Some new Constituents of Caucasian Naphtha.— J. Ch. Soc., 1897, *72*, (1), 329—330.

332. Bemerkungen zu Zelinsky's «Untersuchungen in der Hexamethylenreihe».— Ber., 1897, *30*, 1211—1214.— Замечания по поводу «Исследований в гексаметиленовом ряду» Зелинского.

Реф.— Remarques sur les recherches de M. Zélinsky dans la série de l'hexaméthylène.— Bull. Soc. chim., 1897, [3], *18*, 1036.

Реф.—Remarks on Zelinsky's «Researches in the Hexamethylene Series».— J. Ch. Soc., 1897, *72*, (1), 400—401.

333. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf einige cyclische Verbindungen bei höher Temperatur.— Ber., 1897, *30*, 1214—1221.—О действии иодистоводородной кислоты на некоторые циклические соединения при высокой температуре.

Реф.— Sur l'action de l'acide iodhydrique sur quelques dérivés cycliques à haute température.—Bull. Soc. chim., 1897, [3], *18*, 1036—1037.

Реф.— Action of Hydriodic Acid on some Cyclic Compounds at a High Temperature.— J. Ch. Soc., 1897, *72*, (1), 401.

334. Ueber Methylcyclopentane verschiedenen Ursprungs und einige ihrer Derivate.— Ber., 1897, *30*, 1222—1226.— О метилциклопентанах различного происхождения и о некоторых их производных.

Реф.— Sur les méthylcyclopentanes de provenances diverses et sur quelques-uns de leurs dérivés.—Bull. Soc. chim., 1897, [3], *18*, 1035—1036.

Реф.— Methylcyclopentanes of Different Origin and some of their Derivatives.— J. Ch. Soc., 1897, *72*, (1), 401—402.

335. Последние данные о природе кавказской нефти. Доклад, читанный на Общем собрании Бак. отд. РТО 10 апреля 1897 г.*.— Тр. Бак. отд. РТО, 1897, *12*, вып. 5, 307—318.

336. Может ли нефть служить как антисептик.— Каспий, № 264, 9 дек. 1897.

1898

337. ⟨Из области циклических соединений.— Зас. РХО 8 янв. 1898 г.⟩ — ЖРХО, 1898, *30*, 4—5.

338. Исследования в области циклических соединений из ряда

* Текст составлен по записям слушателей и автором не просмотрен.

гексаметилена или нафтенов.— ЖРХО, 1898, *30*, 59—99, 151—195.

То же.—Тр. Бак. отд. РТО, 1898, *13*, вып. 5, 219—272*.

Реф.— Recherches sur les composés cycliques de la série de l'hexaméthylène.— Bull. Soc. chim., 1898, [3], *20*, 851—853, 853—856.

339. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen.— Ann., 1898, *301*, 154—202.— Из области циклических соединений.

Реф.— Cyclic Compounds.— J. Ch. Soc., 1898, *74*, (1), 637.

340. Derivate der Naphthen- und Cyclohexanreihe. (Zweite Mittheilung).— Ann., 1898, *302*, 1—42.—Производные ряда нафтенов и циклогексана. (Второе сообщение).

Реф.— Recherches sur les combinaisons cycliques.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 51.

Реф.— Derivatives of the Naphthene or Cyclohexane Series.— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 22—24.

341. ⟨О гидрокуминовой кислоте.— Зас. РХО 8 янв. 1898 г.⟩ — ЖРХО, 1898, *30*, 5.

342. Парапсевдопропилнафтеновая кислота (*p*-псевдопропилциклогексанкарбоновая).— ЖРХО, 1898, *30*, 52—59.

Реф.— Sur l'acide hydrocuminique (*p*-pseudopropylcyclohexanecarbonique.— Bull. Soc. chim., 1898, [3], *20*, 767—768.

343. Parapseudopropylnaphtensäure (Hexahydrocuminsäure). — J. pr.Ch., 1898, [2], *57*, 95—103.—Парапсевдопропилнафтеновая (гексагидрокуминовая) кислота.

Реф.— Para-ψ-propylnaphthenic Acid (Hexahydrocumic Acid).— J. Ch. Soc., 1898, *74*, (1), 301.

344. ⟨Действие иодистоводородной кислоты на производные парафинового ряда.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 11 февр. 1898 г.⟩ — ЖРХО, 1898, *30*, (2), 19—20. (Совм. с В. Чердынцевым).

Реф.— Action de l'acide iodhydrique sur les corps de la série saturée.— Bull. Soc. chim., 1898, [3], *20*, 840.

345. ⟨|О производных гексанафтена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 27 февр. 1898 г.|⟩— ЖРХО, 1898, *30*, (2), 20.

---

* В примечании редакции указывается, что автором к статье, напечатанной ранее в ЖРХО, сделаны некоторые добавления.

346. <|О гликолах и терпенах гексанафтена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 22 апр. 1897 г.|> —ЖРХО, 1898, *30*, (2), 185.

347. <Ответ на приветствие членов Секции химии Десятого съезда русских естествоиспытателей и врачей в Киеве.— Зас. Секции химии 29 авг. 1898 г.>— ЖРХО, 1898, *30*, (2), 216.

348. <|Действие серноазотной смеси и дымящей азотной кислоты на углеводороды параффинового ряда.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 25 ноября 1898 г.|> —ЖРХО, 1898, *30*, (2), 235.

О том же.— Зас. РХО 3 дек. 1898 г. —ЖРХО, 1898, *30*, 877.

Реф.— Action du mélange d'acides sulfurique et azotique et de l'acide azotique fumant sur les paraffines.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 494.

349. <О вращающей пировинной кислоте в продуктах окисления ментона.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 25 ноября 1898 г.> — ЖРХО, 1898, *30*, (2), 235.

350. <Примечания к статье В. В. Рудевича «Исследование симметричного диметилэтилнафтена»*> — ЖРХО, 1898, *30*, 603, 604—605.

Реф. [по Centr., 1899, (1), 177].— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 583.

351. Новые запросы нашей нефтепромышленности (посвящается Д. И. Менделееву).— СПб. вед., № 8, 9/21 янв. и № 12, 13/25 янв. 1898.

352. Ответ на открытое письмо Dr. Т. И. Вяземского.— Моск. вед., № 109, 23 апр. (5 мая) 1898.

353. Государственные экзамены и результат их действия.— СПб. вед., № 123, 7(19) мая 1898.

354. Полуторастолетие русской химической лаборатории. (Речь, произнесенная в годичном собрании Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии 15-го октября 1898 г.).— Русск. вед., № 251, 11 ноября 1898.

То же.— Ломон. сб., М., 1901, стр. 1—7.

То же.— Наст. том, стр. 693—700.

1899

355. Действие серноазотной смеси и азотной кислоты на параффины различного типа.— ЖРХО, 1899, *31*, 47—54.

---

* Хотя статья написана от лица одного В. В. Рудевича, но заглавию его статьи предшествует набранное таким же шрифтом другое заглавие: «Из области циклических соединений. Вл. Марковникова».

Реф. — Action du mélange d'acides sulfurique et azotique et de l'acide azotique concentré sur les paraffines.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 617—618.

356. Die Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.— J. pr. Ch., 1899, [2], *59*, 556—571.— Действие смеси азотной и серной кислот и азотной кислоты на насыщенные углеводороды.

357. Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe.— Ber., 1899, *32*, 1441—1445.— Действие азотной и нитро-серной кислот на различные предельные углеводороды.

Реф.— Action de l'acide nitrique et de l'acide nitrosulfurique sur divers carbures saturés.— Bull. Soc. chim., 1900, [3], *24*, 231—232.

Реф.— Action of Nitric Acid and of Nitrosulphuric Acid on Saturated Hydrocarbons.— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 553.

358. О строении кислоты Аскана $C_7H_{12}O_2$.— ЖРХО, 1899, *31*, 241—250.

Реф.— Sur la structure de l'acide d'Aschan $C^7H^{12}O^2$.—Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 734—735.

359. Ueber die Structur der sogenannten Hexanaphtencarbonsäure.—Ann., 1899, *307*, 367—374.— О строении так называемой гексанафтенкарбоновой кислоты.

Реф.— Sur la constitution des ac. soi-disant hexanaphtènecarboniques.— Bull. Soc. chim., 1900, [3], *24*, 211*.

Реф.— Structure of the so-called Hexanaphthenecarboxylic Acid.— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 800.

360. ⟨О метилпентаметилене и некоторых его производных.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 21 дек. 1898 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 1—3.

О том же.— Зас. РХО 7 янв. 1899 г. — ЖРХО, 1899, *31*, 11—15.

361. Исследования в области циклических соединений. Метилпентаметилен и некоторые его производные.— ЖРХО, 1899, *31*, 214—240.

---

* Читатель отсылается к реферату статьи № 358.

То же.— Наст. том, стр. 577—607.

Реф.— Sur le méthylpentaméthylène et quelques-uns de ses dérivés.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 732—734.

362. Aus dem Gebiete der cyclischen Verbindungen. Ueber Methylpentamethylen und seine Derivate.— Ann., 1899, *307*, 335—367.— Из области циклических соединений. О метилпентаметилене и его производных.

Реф.— Sur le méthylpentaméthylène et ses dérivés.— Bull. Soc. chim., 1900, [3], *24*, 211*.

Реф.— Methylpentamethylene and its Derivatives.— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 799—800.

363. ⟨|О триметилэтилметане.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 21 дек. 1898 г.|⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 3.

364. ⟨|О триметилэтилметане.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 31 марта 1899 г.|⟩ —ЖРХО, 1899, *31*, (2), 99.

О том же.— Зас. РХО 6 мая 1899 г. — ЖРХО, 1899, *31*, 501—502. (При участии студ. В. Чердынцева и Г. Иванова).

365. О триметилэтилметане.— ЖРХО, 1899, *31*, 523—530. (При участии студ. В. Чердынцева и Г. Иванова).

То же.— Наст. том, стр. 417—425.

Реф.— Sur le triméthyléthylméthane.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 1073—1074.

366. ⟨|О низших циклических углеводородах.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 21 дек. 1898 г.|⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 3.

367. ⟨Об отношении циклических углеводородов и их производных к низким температурам.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 февр. 1899 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 99.

⟨Отношение к низким температурам некоторых циклических соединений.— Зас. РХО 4 февр. 1899 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, 162—163.

368. Исследования из области циклических соединений. Отношение к низким температурам некоторых циклических соединений. (Предварительное сообщение).— ЖРХО, 1899, *31*, 356—358.

Реф.— Action des basses températures sur quelques composés cycliques.— Bull. Soc. chim., 1899, [3], *22*, 867.

Реф. [по Centr., 1899, *2*, 19].— Cyclic Compounds. Behaviour of Cyclic Compounds at Low Temperature.—J. Ch. Soc., 1900, *78*, (1), 18—19.

---

* Читатель отсылается к реферату статьи № 361.

369. Ueber die quaternären Paraffine CR_4.— Ber., 1899, *32*, 1445—1449.— О четвертичных параффинах CR_4.

Реф.— Sur les paraffines quaternaires CR^4.— Bull. Soc. chim., 1900, [3], *24*, 232—233.

Реф.— Quaternary Paraffins, CR_4.— J. Ch. Soc., 1899, *76*, (1), 554.

370. ⟨Замечания по поводу сообщения М. И. Коновалова о нитровании нормального гексана.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 31 марта 1899 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 99—100.

371. ⟨О действии азотной кислоты на предельные углеводороды.— Зас. РХО 6 мая 1899 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, 502—503.

372. Действие азотной кислоты на предельные углеводороды. (Продолжение*).— ЖРХО, 1899, *31*, 530—534.

Реф.— Action de l'acide azotique sur les carbures saturés.— Bull. Soc. chim., 1899 [3], *22*, 1073.

373. ⟨О триметилпропилметане.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 7 окт. 1899 г.⟩ — ЖРХО, 1899, *31*, (2), 139.

374. Черта из жизни высокопреосвященного митрополита Иннокентия. (Необычайная химическая экспертиза).— Русск. архив, 899, кн. 3, стр. 469—475.

1900

375. Ueber die quaternären Paraffine. (Zweite vorläufige Mittheilung).— Ber., 1900, *33*, 1905—1908.— О четвертичных парафинах. (Второе предварительное сообщение).

Реф.— Sur les paraffines quaternaires.— Bull. Soc. chim., 1900, [3] *24*, 805—806.

Реф.— Quaternary Paraffins. II.— J. Ch. Soc., 1900, *78*, (1), 469.

376. ⟨|О некоторых третичных производных гептанафтена.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 6 марта 1900 г.|⟩ — ЖРХО, 1900, *32*, (2), 43. (Совм. с В. Чердынцевым).

О том же.— Зас. РХО 30 марта 1900 г. — ЖРХО, 1900, *32*, 278—279.

377. Из области циклических соединений. О некоторых третичных производных гептанафтена. (Краткое сообщение).— ЖРХО, 1900, *32*, 302—303. (Совм. с В. Чердынцевым).

* Очевидно, началом надо считать № 355.

Реф.— Sur quelques dérivés tertiaires de l'heptanaphtène.— Bull. Soc. chim., 1901, [3], *26*, 36.

Реф.— Tertiary Derivatives of Heptanaphtene (Metyl*cyclo*hexane).— J. Ch. Soc., 1900, *78*, (1), 578—579.

378. <|О некоторых вторичных производных гептанафтена.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 6 марта 1900 г.|> — ЖРХО, 1900, *32*, (2), 43.

О том же.— Зас. РХО 30 марта 1900 г. — ЖРХО, 1900, *32*, 279.

379. О некоторых вторичных производных гептанафтена. (Предварительное сообщение).— ЖРХО, 1900, *32*, 303—305.

Реф.— Sur quelques dérivés secondaires de l'heptanaphtène.— Bull. Soc. chim., 1901, [3], *26*, 36—37.

Реф.— Secondary Derivatives of Heptanaphthene (Methyl*cyclo*hexane).— J. Ch. Soc., 1900, *78*, (1), 579.

380. <|Окисление циклических соединений. — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 6 марта 1900 г.|> — ЖРХО, 1900, *32*, (2), 43.

О том же.— Зас. РХО 30 марта 1900 г.— ЖРХО, 1900, *32*, 279.

381. Окисление циклических соединений. (Предварительное сообщение).— ЖРХО, 1900, *32*, 305—307.

382. Ueber die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die α-Methyladipinsäure. (Vorläufige Mittheilung).— Ber., 1900, *33*, 1908—1910.— Об окислении циклических соединений и α-метиладипиновой кислоте. (Предварительное сообщение).

Реф.— Sur l'oxydation des combinaisons cycliques et sur l'acide α-méthyladipique.— Bull. Soc. chim., 1900, [3], *24*, 816—817.

Реф.— Oxydation of Cyclic Compounds: α-Methyladipic Acid.— J. Ch. Soc., 1900, *78*, (1), 475.

383. <|Анализ соли озера Джуван-тюбе.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 6 марта 1900 г.|>— ЖРХО, 1900, *32*, (2), 43.

<Анализ соли озера Джуван-тюбе (Акмолинской области).— Зас. РХО 30 марта 1900 г.> — ЖРХО, 1900, *32*, 280.

384. Анализ соли из озера Джуван-тюбе.— ЖРХО, 1900, *32*, 307—309.

Реф.— Salt from Lake Djouvan-Tubé.— J. Ch. Soc., 1900, *78*, (2), 660.

385. Из Карлсбада о Китае.— СПб. вед., № 187, 11/24 июля 1900.

386. Из Белграда.— СПб. вед., № 210, 3/16 авг. 1900

387. Несколько слов о сербских делах.—СПб. вед., № 262, 24 сент./7 окт. 1900.

1901

388. ⟨По поводу работ М. Гербе о новом методе синтеза алкоголей.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1901 г.⟩ — ЖРХО, 1901, *33*, (2), 116.

389. ⟨О бромиде метилциклогексанола $C_6H_{10}\begin{matrix}\diagup CH_3 1\\ \diagdown Br 3\end{matrix}$.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1901 г.⟩ — ЖРХО, 1901, *33*, (2), 116.

Реф.— Sur le bromure du méthylcyclohexanol.— Bull. Soc. chim., 1902, [3], *28*, 419.

390. ⟨О дисубериле.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 3 мая 1901 г.⟩ — ЖРХО, 1901, *33*, (2), 116.

Реф.— Sur le disubéryle.— Bull. Soc. chim., 1902, [3], *28*, 418.

391. Ueber die Condensation höherer Alkohole: Tricaprylalkohol.— Ber., 1901, *34*, 3246—3249. (Совм. с П. В. Зубовым).

Реф.— Sur la condensation des alcools supérieurs: alcool tricaprylique.— Bull. Soc. chim., 1902, [3], *28*, 122.

Реф.— Condensation of Higher Alcools: Tricapryl Alcool.— J. Ch. Soc., 1902, *82*, (1), 5—6.

392. Получение бензолов из нефти. (Предварительная заметка).— Тр. Бак. отд. РТО, 1901, *16*, 103—106.

393. Вступительное слово при открытии первого заседания ⟨Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии и его Отделения химии 2 янв. 1900 г.⟩ — Ломон. сб., М., 1901, стр. 13—19.

То же.—Полуторастолетие русской химической лаборатории. II.— Наст. том, стр. 700—707.

394. Исторический очерк химии в Московском университете.— Ломон. сб., М., 1901, 281 + 1 нен. стр., 10 вкл. + 6 л. чертежей. (При участии Н. М. Кижнера и других).

395. ⟨Воспоминания о химической лаборатории Казанского университета. Примечание к ст. А. А. Альбицкого «Кафедра химии и химическая лабора-

рия Имп. Казанского университета в их прошлом и настоящем»> — Ло он. сб., М., 1901, 8-я пагин., стр. 50—52.

396. <Речь в соединенном Заседании Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии и его Отделения химии, происходившем 25-го февраля 1901 года и посвященном чествованию В. В. Марковникова по случаю исполнившегося сорокалетия его ученой деятельности>*.— ЖРХО, 1901, 33, (2), 196—201.

То же.— Ответное слово.— Наст. том, стр. 708—716.

397. <Ответ на приветствие Химического общества в Лондоне по случаю сорокалетия [ученой деятельности>.— Proc. Ch. Soc., 1901, *17*, 83—84.

398. Русские фантазеры и западные славяне.— Россия (СПб.), № 787, 6/19 июля 1901.

399. Еще о камеральных факультетах.— СПб. вед., № 335, 6/19 дек. и № 342, 13/26 дек. 1901.

1902

400. La chimie du pétrole russe.— Congrès international du pétrole. Première session. Paris. 1900, Notes, mémoires et documents, Paris, 1902, pp. 79—88. —Химия русской нефти.

401. <О гептанафтеновых оксикислотах — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 18 окт. 1901 г.> — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 35. (Совм. с В. А. Смирновым).

402. <Поздравительная телеграмма М. Бертело по случаю его юбилея — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 29 ноября 1901 г.>— ЖРХО, 1902, *34*, (2), 35.

403. <О некоторых интересных реакциях синтеза, объясняемых прямым присоединением.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 29 ноября 1901 г.>—ЖРХО, 1902, *34*, (2),35—37.

404. <Телеграмма членам Секции химии Одиннадцатого съезда русских естествоиспытателей и врачей в С.-Петербурге.— Зас. Секц. химии 24 дек. 1901 г.> — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 41.

405. <[Замечание по поводу последней работы Залозецкого и Фраша.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 28 февр. 1902 г.]>—ЖРХО, 1902, *34*, (2), 110.

406. Ueber die Einwirkung der Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.— Ber., 1902, *35*, 1584—1587.— О действии азотносерной кислоты на насыщенные углеводороды.

* Краткое изложение этой речи имеется в ст. «Юбилей В. В. Марковникова», Химик. Вестник химической технологии и лабораторной практики, *1901*, № 24, 688—689.

Перев. — О влиянии азотносерной кислоты на предельные углеводороды.— Тр. Бак. отд. РТО, 1902, *17*, 402—405.

Реф.— Action de l'acide nitrosulfurique sur les hydrocarbures saturés.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 212.

Реф.— Action of Nitrosulphuric Acid on Saturated Hydrocarbons.— J. Ch. Soc., 1902, *82*, (1), 417.

407. ⟨Об антисептических свойствах нефти.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 28 февр. 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 109—110.

408. ⟨Об α-метиладипиновой кислоте.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 14 марта 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 110—111.

⟨α-Метиладипиновая кислота.— Зас. РХО 4 апр. 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 436.

Реф.— Sur l'acide α-méthyladipique.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 402.

409. ⟨Об ароматических углеводородах грозненской нефти.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 2 мая 1902 г.⟩ —ЖРХО, 1902, *34*, (2), 121.

⟨О бензоле грозненской нефти и ее химическом характере.— Зас. РХО 9 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 523.

410. О бензоле в грозненской нефти и ее химическом характере.— ЖРХО, 1902, *34*, 635—636.

То же.— Наст. том, стр. 426—427.

Реф.— Sur le benzène du naphte du Grosnyi et sur le caractère chimique de ce naphte.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 786.

Реф.— Benzene in Grosny Naphtha and the Chemical Characters of the Latter.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 19.

411. ⟨О некоторых производных гептанафтилена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 139.

⟨Об изомерии гептанафтиленов.— Зас. РХО 9 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 523.

412. О гептанафтиленах. (Краткое сообщение).— ЖРХО, 1902, *34*, 632—635.

Реф.— Sur les heptanaphtylènes.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 795—796.

Реф.— Heptanaphthylenes — J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 19.

413. Добавление к заметке о гептанафтиленах.— ЖРХО, 1902, *34*, 720.

Реф.— Heptanaphthylenes.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 157.

414. ⟨О действии щавелевой кислоты на некоторые органические вещества.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 139—140.

415. ⟨Применение теории взаимного влияния атомов к объяснению свойств так называемого трифенилметила.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 140—141.

416. ⟨Заметка о пинаконе из метилгексаметиленкетона.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 16 мая 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 142.

417. ⟨|О производных циклогептана.—Зас. ОХ ОЛЕАЭ 31 окт. 1902 г.|⟩— ЖРХО, 1902, *34*, (2), 167.

⟨О некоторых производных циклогептана.— Зас. РХО 7 ноября 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 839.

418. Из области циклических соединений. О некоторых производных циклогептана. Суберан. Дисуберил. Этилсуберан.— ЖРХО, 1902, *34*, 904—916.

Реф.— Sur quelques dérivés du cycloheptane: subérane, disubéryle, éthylsubérane.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 1136—1138.

Реф.— Cyclic Compounds. Some Derivatives of *cyclo*Heptane, Suberane, Disuberyl, and Ethylsuberane.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 239.

419. ⟨О содержании суберана в нефти.— Зас. РХО 7 ноября 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 839.

420. Есть ли суберан в нефти?— ЖРХО, 1902, *34*, 917—918.

То же.— Наст. том, стр. 428—429.

Реф.— Le soubérane existe-t-il dans le naphte?— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 1138.

Реф.— Does Suberane occur in Naphtha? — J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 239.

421. ⟨|Об изомеризации окисей олефинов в алдегиды и кетоны.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 31 окт. 1902 г.|⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, (2), 167.

⟨О принципе химического равновесия. По поводу так называемой изомеризации α-окисей в алдегиды и кетоны.— Зас. РХО 7 ноября 1902 г.⟩— ЖРХО, 1902, *34*, 838—839.

422. ⟨О перемещении углеродных сродств внутри частицы.— Зас. РХО 7 ноября 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 840—841.

423. Принцип химического равновесия. (По поводу так называемой изомеризации α-окисей олефинов в алдегиды и кетоны).— ЖРХО, 1902, *34*, 918—934.

То же.—Наст. том, стр. 306—326.

Реф.— Sur le principe de l'équilibre chimique.— Bull. Soc. chim., 1903, [3], *30*, 1238.

Реф.— Principle of Chemical Equilibrium. (Isomeric Transformation of the α-Oxides of Olefines into Aldehydes and Ketones). — J. Ch. Soc., 1903, *84*, (2), 200—201.

424. ⟨О теории натяжений Байера.— Зас. РХО 7 ноября 1902 г.⟩ — ЖРХО, 1902, *34*, 841*.

425. ⟨Выступления на заседании Комиссии по вопросу о предохранении дерева, а особенно шпал, от преждевременной порчи и гниения 28 ноября 1896 г.⟩ — Труды Комиссии по вопросу о предохранении дерева и т. д. (Русское техническое общество), вып. 3, 1902, стр. 404, 410—418, 420, 421, 427.

1903

426. ⟨|Из области циклических соединений. Окисление ментона, пулегона и β-метилциклогексанона. Кислоты пировинные, вращающая и рацемическая, и их ангидриды. — Зас. РХО 6 февр. и 6 марта 1903 г.|⟩ — ЖРХО, 1903, *35*, 188 и 313.

⟨Продукты окисления ментона, пулегона и метилциклогексанона.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 27 февр. 1903 г.⟩ — ЖРХО, 1903, *35*, (2), 67—68.

427. Из области циклических соединений. Окисление ментона, пулегона и β-метилциклогексанона. Кислоты пировинные: вращающая и рацемическая и их ангидриды.— ЖРХО, 1903, *35*, 226—253.

Реф.— Oxydation de la menthone, de la pulégone et de la β-méthylcyclohexanone. Acides pyrotartrique actif et racémique et leurs anhydrides (I). — Bull. Soc. chim., 1904, [3], *32*, 248—252.

Реф.— Cyclic Compounds. Oxydation of Menthone, Pulegone, and β-Methylhexanone. Active and Racemic Pyrotartaric Acids and their Anhydrides.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 843—844.

428. Из области циклических соединений. Окисление β-метилциклогексанона (продолжение).— ЖРХО, 1903, *35*, 381—389.

Реф.— Oxydation de la β-méthylcyclohexanone (II).— Bull. Soc. chim., 1904, [3], *32*, 1123.

---

* Далее в ЖРХО, на стр. 979, имеется поправка, согласно которой это высказывание Марковникова должно быть помещено не на стр. 841, а на стр. 848, после сообщения Н. Д. Зелинского.

Реф.— Cyclic Compounds. Oxydation of 2-Methyl*cyclo*hexanone.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 836.

429. ⟨Производные гептанафтилена.— Зас. РХО 6 марта 1903 г.⟩ — ЖРХО, 1903, *35*, 313. (Совм. с Г. Л. Стадниковым).

О том же. — Зас. ОХ ОЛЕАЭ 6 марта 1903 г. — ЖРХО, 1903, *35*, (2), 119.

430. Из области циклических соединений. Гептанафтилен, его хлоргидрин, окись и охлоренный кетон. Строение гептанафтиленов.— ЖРХО, 1903, *35*, 389—399. (При участии студ. Г. Л. Стадникова).

Реф.— Sur un heptanaphtylène et ses dérivés; constitution des heptanapthylènes.— Bull. Soc. chim., 1904, [3], *32*, 1123—1125.

Реф.— Cyclic Compounds. Heptanaphthylene, its Chlorohydrin, Oxide and Chloroketone. Structure of the Heptanaphthylenes.— J. Ch. Soc., 1903, *84*, (1), 803—804.

431. ⟨|Исследование производных гептанафтена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 9 окт. 1903 г.|⟩— ЖРХО, 1903, *35*, (2), 172.

⟨Гептанафтен и некоторые его производные — Зас. РХО 6 ноября 1903 г.⟩ — ЖРХО, 1903, *35*, 1015—1016.

432. Из области циклических соединений. Гептанафтен и некоторые его производные.— ЖРХО, 1903, *35*, 1023—1049.

Реф.— Sur l'heptanaphthène et quelques-uns de ses dérivés.— Bull. Soc. chim., 1905, [3], *34*, 214—215.

433. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen: Ueber einige Derivate des Cykloheptans. —Ann. 1903, *327*, 59—76. (При участии Л. Г. Якуба).— Из области циклических соединений: О некоторых производных циклогептана.

Реф.—Sur les combinaisons cycliques: sur quelques dérivés du cycloheptane.— Bull. Soc. chim., 1904, [3], *32*, 116—118.

434. ⟨О происхождении нефти. — Зас. РХО 4 дек. 1903 г.⟩— ЖРХО, 1903, *35*, 1269.

435. ⟨Исследование строения гептанафтиленов и некоторых их производных.— Зас. РХО 6 ноября 1903 г.⟩— ЖРХО, 1903, *35*, 1016—1017.

⟨О гептанафтиленах.— Зас. РХО 4 дек. 1903 г.⟩ — ЖРХО, 1903, *35*, 1267.

436. Исследование строения гептанафтиленов и некоторых их производных. — ЖРХО, 1903, *35*, 1049 — 1072. (При участии Е. С. Пржевальского).

То же.— Наст. том, стр. 608—634.

Реф.— Etude de la structure des heptanaphtylènes et de quelques-uns de leurs dérivés. — Bull. Soc. chim., 1905, [3], *34*, 215—218.

Реф.— Structure of Heptanaphthylenes and some of their Compounds.— J. Ch. Soc., 1904, *86*, (1), 383.

437. ⟨Телеграмма с соболезнованием по поводу смерти Е. Е. Вагнера.⟩— ЖРХО, 1903, *35*, 1258.

То же.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 4 дек. 1903 г.— ЖРХО, 1904, *36*, 27.

1904

438. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. Die Oxydation des β-Methylcyclohexanons (Fortsetzung). — Ann., 1904, *336*, 299—309.— Из области циклических соединений. Окисление β-метилциклогексанона. (Продолжение).

Реф.— Cyclic Compounds. Oxydation of 2-Methyl*cyclo*hexanone.— J. Ch. Soc., 1905, *88*, (1), 141—142.

439. Heptanaphtylen, sein Chlorhydrin und Chlorketon. Die Structur der Heptanaphtylene.— Ann., 1904, *336*, 310—323. (При участии Г. Л. Стадникова).— Гептанафтилен, его хлоргидрин и хлоркетон. Строение гептанафтилена.

440. Из области циклических соединений. О гептанафтиленах или метилциклогексенах.— ЖРХО, 1904, *36*, 39—62.

Реф.— Sur les heptanaphtylènes ou méthylcyclohexènes.— Bull. Soc. chim., 1905, [3], *34*, 218—220.

Реф.— Cyclic Compounds. Heptanaphthylenes or Methyl*cyclo*hexenes.— J. Ch. Soc., 1904, *86*, (1), 384.

441. ⟨О некоторых производных гептанафтилена.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 13 февр. 1904 г.⟩ — ЖРХО, 1904, *36*, 348—349. (Совм. с Г. Л. Стадниковым).

442. ⟨О некоторых производных β-метилциклогексанона.— Зас. ОХ ОЛЕАЭ 5 марта 1904 г.⟩— ЖРХО, 1904, *36*, 624. (Совм. с В. А. Смирновым).

1905

443. Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen. Ueber Heptanaphten (Methylcyklohexan) und einige seiner Derivate. — Ann., 1905, *341*, 118—150. — Из области циклических соединений. О гептанафтене (метилциклогексане) и некоторых его производных.

Реф. — Sur l'heptanaphtène (méthylcyclohexane) et quelques-uns de ses dérivés.— Bull. Soc. chim., 1907, [4], *2*, 235—237.

Реф. — Cyclic Compounds. Heptanaphthene (Methyl*cyclo*hexane) and its Derivatives.— J. Ch. Soc., 1905, *88*, (1), 760—761.

444. Описание способа получения лишенных постороннего запаха и цвета нафтеновых кислот или их солей. К привилегии ⟨№ 10065⟩ действительного статского советника В. В. Марковникова, в г. Москве, заявленной 31 декабря 1902 г.— Свод привилегий, выданных в России, СПб., 1905, вып. 5, стр. 929—931.

То же.— Тр. Бак. отд. РТО, 1906, *21*, вып. 1, 51— 57.

1907

445. О некоторых производных β-метилциклогексан⟨он⟩а*. — ЖРХО, 1907, *39*, 1—6. (Совм. с В. А. Смирновым).

Реф.— Sur quelques dérivés du β-méthylcyclohexane.— Bull. Soc. chim., 1908, [4], *4*, 1628—1629.

Реф.— Derivatives of Methyl*cyclo*hexane.— J. Ch. Soc., 1907, *92*, (1), 418.

1910

446. Записки**.— Русский архив, 1910, кн. 3, 357—400.

1945

447. ⟨Письмо А. М. Бутлерову из Лейпцига в Казань от 16 окт. 1866 г.⟩— Успехи химии, 1945, *14*, 87—89.

1955

448. Избранные труды.— Изд. АН СССР. Серия «Классики науки», М., 1955.



---

* Ошибка в заглавии оригинальной русской статьи была повторена и в заглавиях рефератов.

** Извлечения из дневника за 1892—1894 гг.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ СОКРАЩЕНИЯ

Бак. изв.— Бакинские известия, издававшиеся Бакинским отделением Русского технического общества.

А. М. Бутлеров, Избр. работы — А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, серия «Классики науки», 1951.

А. М. Бутлеров, Соч.— А. М. Бутлеров, Сочинения, Изд. АН СССР, т. I и II, М., 1953.

Вс. выст. —Всероссийская выставка 1882 года (газета).

Горн. журн.— Горный журнал.

ЖРХО — Журнал Русского химического общества; Журнал Русского химического общества и физического общества; Журнал Русского физико-химического общества (часть химическая).

Зап. Моск. отд. РТО — Записки Московского отделения Русского технического общества.

Зап. Новор. ун.— Записки Новороссийского университета (Одесса).

Зап. РТО — Записки Русского технического общества.

Изв. Каз. ун.— Ученые записки и известия Казанского университета (часть — Известия).

Изв. ОЛЕАЭ — Известия Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии.

Изв. Технол. инст. — Известия Санктпетербургского практического технологического института.

Ломон. сб.— Ломоносовский сборник. Материалы для истории химии в России, Изд. ОХ ОЛЕАЭ, М., 1901.

Медиц. вестн.— Медицинский вестник.

Моск. вед.— Московские ведомости.

Моск. врач. вестн.— Московский врачебный вестник.

Моск. мед. газ.— Московская медицинская газета.

ОХ ОЛЕАЭ — Отделение химии Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии.

Русск. вед.— Русские ведомости.

СПб. вед.— Санктпетербургские ведомости.

Тр. Бак. отд. РТО — Труды Бакинского отделения Русского технического общества.

Уч. зап. Каз. ун.— Ученые записки Казанского университета; Ученые записки и известия Казанского университета (часть — Ученые записки).

ФХК ОЛЕАЭ — Физико-химическая комиссия Отделения физических наук Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии.

Химич. журн.— Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгардта.

Ann.— Annalen der Pharmacie; Annalen der Chemie und Pharmacie; Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Ann. chim. phys.— Annales de chimie et de physique.

Ber.— Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

Bull. Soc. chim.— Bulletin de la Société chimique de Paris.

Bull. Soc. natur. Moscou — Bulletin de la Société impériale des naturalistes de Moscou.

Centr.— Chemisch-Pharmaceutisches Central-Blatt; Chemisches Central-Blatt.

C. r.— Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Paris).

Gazz. chim. ital.— Gazzetta chimica italiana.

C. G e r h a r d t, Traité.— Traité de chimie organique, tt. I—IV, Paris, 1853—1856

Jahresb.— Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

J. Ch. Soc — Journal of the Chemical Society.

J. pr. Ch.— Journal für praktische Chemie.

A. K e k u l é, Lehrb.— Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Erlangen, Bd. I, 1859—1861; Bd. II, 1863—1866; Bd. III, Lief. I, 1867.

H. K o l b e, Lehrb.— Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig, Bd. I, 1854—1859; Bd. II, 1860—1865.

Monatsh.— Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften (Wien).

Phil. Trans.— Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Proc. Ch. Soc.— Proceedings of the Chemical Society.

Rec. tr. chim.— Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique.

Rép. chim. pure — Répertoire de chimie pure.

Wagner's Jahr — Jahres-Bericht über die Leistungen der chemischen Technologie herausgegeben von J. R. Wagner.

Z. f. Ch.— Zeitschrift für Chemie und Pharmacie; Zeitschrift für Chemie.

Z. f. phys. Chem.— Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.

Z. Kryst.— Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.



ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ*

Абрамович *154*, *155*
Аверкиев 30, 209
Алексеев 30, 209, 710
Аллуард 85
Альбицкий *395*
Андерсон 493
Андреев 503
Андрес 503
Анри см. Генри
Аншютц 452, 454, 460, 479, 529, 580
Армстронг 501
Арсеньев 704
Аскан 490, 523—526, 530, 535—539, 587, 591, *327*, *358*
Ауверс 317, 318
Аштон *184*

Байер (Baeyer) 145, 214, 224, 306, 311, 391, 393, 402/403, 413, 467, 473, 477, 484 491, 497, 502, 508, 512, 514, 515, 517, 567, 569, 626, 645, 684, 712, 713, *425*
Бамбергер 526
Барбье 503
Barth ⟨Барт⟩ 236
Бауер 111
Бейльштейн 186, 215, 217—219, 226, 227, 317, 331—334, 360, 364, 370, 384, 387, 388, 411—413, 418, 476, 477, 516, 569, 583, *71*, *318*
Бекетов *310*
Беккуртс 445
Бенгардт 416
Бенкендорф 335, 339, 346
Беркенгейм 468, 476, 494, 499, 502, 503
Бертело (Бертло) 34, 85, 95—97, 99, 100, 276, 290, 358, 474, 501, 517, 525, 575, 577, 638, 639, 712, *402*
Бертолле 289
Берцелиус 17—26, 31, 37, 39, 41, 42, 58, 59, 61, 75, 127, 208, 209, 275, 280, 281, 284, 285
Byk ⟨Бик⟩ 232
Биконсфильд 637
Билефельд 378, 379
Биль 330, 331
Био 98—100
Бишоф 460, 567, 569, 570
Боллей 339
Борн 474
Бредихин *132а*, *218*
Брюль (Brühl) 401, 503, 505, 530, 586
Бузениус 415
Буссенго 541
Бутлеров 43, 49—51, 53,55, 67, 69, 73—77, 80, 86, 88, 89, 92—94, 95, 102, 103, 125—127, 129, 130, 132, 143, 147, 180, 184, 210, 211, 229, 243, 253, 262, 263, 280, 291—293, 298, 308, 402/403, 423, 440,

---

* Указатель не распространяется на биографический очерк и примечания. Курсивом выделены номера библиографии.

441, 633, 648, 682—685, *1*, *8*, *18*, *157*, *168*, *169*, *197*, *201*, *202*, *310*, *318*, *447*
Буфф 37, 39, 40, 42
Бухгольц 18

Вагнер 483, 487, *244*, *245*, *437*
Валлах (Wallach) 486, 487, 497, 500, 503, 506, 507, 510, 624
Вальден 570
Валькер 572
Ванклин 344
Варрен *де ла Рю* (Warren) 402/403, 415, 417
Вейль 338, 492, 501
Велер 17, 18, 26, 541, 637
Верген 642
Вернадский *204*
Вестфаль 359, 428, 589
Визингер *220*
Виллынтеттер 713
Вильм 330
Винер *156*
Винклер *225*
Вислиценус (Wislicenus) 177, 424, 444, 445, 463, 576, 684
Wichelhaus ⟨Вихельхаус⟩ 225
Воейков *151*
Волков *318*
Вреден 388, 389, 392, 402/403, 413, 466, 473, 474, 484, 485, 492, 493, 516, 517, 565, 577, 579, 712
Вроблевский С. 344
Wroblewsky⟨Вроблевский Э.⟩ 378
Высоцкий *47*
Вышнеградский 402/403, 546
Wüllner ⟨Вюлльнер⟩ 336
Вюрц (Wurtz) 34, 67, 83, 92—95, 112, 113, 126, 159, 163, 172, 181, 215, 217, 221, 239, 240, 243, 270, 276, 290, 297, 402/403, 436, 441, 581, 648, 684, *189*
Вяземский 706, *352*

Гагман *288*, *292*
Галлидей 643
Гартмут 445, 446
Гебель 329, 405
Гегель 680
Гей-Люссак 197, 265, 281
Гейнц 75, 126, 127, 129, 130, 133, 134, 684
Гелль 409, 567, 569, 570
Гельмгольц 675
Генерозов 629
Генри (Анри) 293—295, 297—299, 304, 308
Гергардт см. Жерар
Герман 462, 467, 497, 524, 525
Геромонт 297
Гессе 117
Гесслер 336
Гехт 505
Глюц 302
Головкинский *52*
Голубев *52*
Горбов *318*
Горуп-Безанец 159
Горяинов 418, 423
Гофман 34, 276, 643, 645, *259*
Гребе 474, 512, 517, 645, *388*
Греем 276
Грис 87
Густавсон 334, 519, 558, 563
Гюбнер 86, 216

Давидов *132a*
Давыдов *184*
Даль 541, 542, 544, 546, 557, 565—567, 569, 572, 573
Дальтон 17, 19
Дамский 504
Данилевский *52*
Дарвин 273

Девиль 329, 330, 335, 336, 346
Демченко *66*
Демьянов 490, 519, 525, 526
Dossios ⟨Доссиос⟩ 175
Дробязгин *66*
Дуисберг (Duisberg) 462, 467
Duppa ⟨Дуппа⟩ 165
Дюма 20, 117, 209, 637, 640

Елисафов *66*
Ергин *31*

Жели 118
Жерар (Гергардт) 25, 29—34, 39, 41—43, 57, 59, 98, 101, 104, 106, 120, 125, 209, 210, 273—276, 279, 281—284, 298, 325, 541
Жирар 642
Жуковский Н. *197*
Жуковский ⟨С.⟩ 486

Зайцев 312, 696, 709, *18*, *30*, *310*
Залозецкий *405*
Зауер 346
Зелинский 461, 567, 571, 578, 579, 585, 629, *305*, *311*, *332*, *425*
Земмлер 578, 588—591, 601
Зернов 491, 538, *288*, *292*
Зинин 642, 648, 684, 685, *131*
Зубков 502
Зубов *196*, *391*

Иванов 417, 478, *364*, *365*
Ижевский 517, *225*
Имшенецкий *52*
Иннокентий *374*
Ионг 417, 424
Ионин 331, 333, 364, 384, 387, 402/403

Каблуков *137*, *138*
Каванту 575
Кагур (Cahours) 217, 229—231, 390, 392, 399, 402/403, 417
Кайссер 305
Кальбаум 436, 443
Канонников 400, 488
Кариус 75, 127
Каро 645
Кекуле (Kekulé) 34, 35, 67, 96, 102—106, 108, 109, 129—133, 144—146, 211—215, 218, 234, 236, 237, 278—280, 283, 286, 447, 505, 513, 515, 518, 642, 684
Кехлин 644
Кижнер 474, 484, 512, 577—579, 582, 585, 712, *286*, *394*
Килиани 488
Kipping ⟨Киппинг⟩ 468
Клайзен 462
Клаус ⟨А.⟩ 514
Клаус ⟨К.⟩ 683, 684
Клев 648, 649
Клейн *184*
Cloëz ⟨Клоэз⟩ 198
Кольбе (Kolbe) 41—44, 46, 48, 50, 51, 53—62, 64—69, 74, 75, 80, 90, 92, 102, 103, 125, 126, 130, 141, 161, 238, 239, 276, 280, 281, 524, 525, 684, *15*
Кольман 537
Коновалов Д. 696, *318*
Коновалов М. 416, 465, 466, 471, 478, 479, 484, 486, 493, 498, 578, 593, 606, 711, 713, *306*, *307*, *325*, *370*
Копп 37, 39, 40, 42, 117, 208, 336, *258*
Коссович 523
Cauchy ⟨Коши⟩ 401
Красуский 306—308, 310, 311, 316, 317, 319, 325
Крафт (Krafft) 402/403, 490
Kreusler ⟨Крейслер⟩ 227
Крестовников 433, 435, 445, 450, 478, 519, 540, 712, *111*, *112*, *127*, *128*, *133*

Крукс *243*
Крум-Браун 572
Кульберг 226
Купер 684
Курбатов 331—334, 360, 364, 384, 387, 388, 411—413, 418, 476
Курхорд 467
Кьельдаль 548
Kündig ⟨Кюндиг⟩ 221

Лавров ⟨студ.⟩ 538, *246*
Лавров Н. И. 683
Лавуазье 289
Ладенбург 545
Ландольт 197
Лебедев *91*
Ле-Бель 365
Леблан 657
Леви 467
Лёви 467
Левин *51*
Левитский *52*
Лекок де Буабодран 648
Лемуан 27
де Лер 642
Лермонтова *86*, *88*, *91*
Летний *153*, *157*
Либен (Lieben) 111, 141, 223, 570
Либерман 645
Либих 17, 19, 20, 26, 41, 120, 221, 276, 541, 637, 649, 655, 673, 682
Лимприхт 219, 444
Линнеман (Linnemann) 86, 220, 235, 236, 245, 292, 297
Lippmann ⟨Липпман⟩ 173
Лисенко 330, 331, 336, 338, *152*, *158*
Ломоносов 677, 693—698, 700, 702—707
Лоофт 592
Лоран 29, 32, 58, 273
Лосев *184*
Лоссен (Lossen) 198, 484, 565
Львов 710, 715, *310*, *318*
Любавин 344
де Люинь (de Luynes) 111, 242, 262
Ляхович 418

Магер 576
Макенн 489
Малиев *47*
Малютин 654
Marbach⟨Марбах⟩ 337
Marburg ⟨Марбург⟩ 519
Марек 336
Маркетти 381
Марковников 15, 62, 121, 123, 151, 177, 213, 264, 291, 300, 308, 313, 317, 319, 342, 402/403, 417, 418, 428, 450, 475, 478, 519, 556, 578, 582, 587, 612, 617, 622, 626, 630, 706, *19*, *66*, *95*, *100*, *106*, *114*, *148*, *184*, *187*, *223*, *225*, *319*, *350*, *396*, *425*, *444*
Машука (Machuca) 159, 189
Мейер 369, 389, 583, *276*
Мейдингер 409
Мельников 416
Менделеев 334, 342—344, 411, 418, 648, 685, *132*, *132a*, *145*, *351*
Мендиус 113
Меншуткин *293*, *310*, *318*
Мерлинг 500, 511
Möslinger ⟨Мёслингер⟩ 402/403
Миллер *107*, *131*, *173*, *174*
Мильковский 565
Митчерлих 637, 647
Михаельсон 112
Михаэль 307, 308, 317, 318
Монгольфье 501
Монтань 319
Мос 474
Мунке 337
Мюллер 415
Мясников *1*

Науман 159
Негели 549
Николадзе *155*
Нобель *159*, *163*
Naudin ⟨Нодэн⟩ 503

Оглоблин 329, 342, 402/403, 417, 418, 465, 476, 477, 521, *135*, *136*, *141*, *144*, *146*, *167*, *172*
Озер (Oser) 181, 182, 297
Oppenheim ⟨Оппенгейм⟩ 254, 293
Орлов 386, 393, 400, 402/403, 413, 468, 485, 502, 712
Оствальд 570
Отрадинский *95*, *116*
Отто 445, 511, 524, 525

Павлов 538
Пастер *317*
Paternò ⟨Патерно⟩ 305
Пебаль 415
Пелиго 20
Пелуз (Pelouze) 118, 120, 217, 229—231, 390, 392, 399, 402/403, 417, 642
Пельцер *184*
Перкин мл. (Perkin jr.) 463, 464, 468, 470, 519, 521, 537, 540, 567, 570, 577, 578
Перкин ⟨ст.⟩ 642
Перро 120
Перутц 338
Петри 447
Петров *47*
Пикард 504
Писко 336
Пономаренко 618
Потылицын 349, 405
Пржевальский 608, *436*
Прут 17
Прюнье 575
Пургольд *12*
Пушкин 701, 702
Pfaundler ⟨Пфаундлер⟩ 149, 254

Рагозин В. И. 330, 331, 341, 365—367, 709, 710, *150*, *167*, *184*
Рагозин ⟨студ.⟩ *267*
Ребуль (Reboul) 254, 256, 293, 295, 297, 505—507
Ремсен 381
Ренар 415, 416, 484, 486, 492, 493, 516
Реньо 26, 336
Реформатский А. 713, *269*, *274*, *275*, *298*
Реформатский С. 696
Рихтер 451, 483, 487
Розе 18
Ру-Бертран 714
Рудевич *281*, *350*

Сабанеев *131*
Саваль 351
Саломан 416
Сапожников 416, *321*
Саркисов *184*
Серебряков 491, 538, *288*, *292*
Серюла 17
Симонович 424
Симпсон (Simpson) 114, 251
Симсон 643
Смирнов *401*, *442*, *445*
Соколов 683, 684
Сорокин *32*, *33*
Спиндлер 478
Стадников 612, 622, *429*, *430*, *439*, *441*
Стародубский 416, 485, 492, 494
Стеделер (Штеделер) 136, 137, 159—161, 164
Столетов *197*
Стоман *314*
Сторер (Storer) 402/403, 415
Студетский *47*

Тегартен *24*, *60*
Theilkuhl ⟨Тейлькуль⟩ 205
Тилли 541

Tilden ⟨Тильден⟩ 508
Тимирязев 653
Тичборн 493
Thorpe ⟨Торп⟩ 402/403
Трюшо (Truchot) 505—507
Тумский *272*
Туполев *55*, *56*

Удеман 504
Уильямсон 126
Ульсман 415

Фаворский 320
Фаредэ 18
Фелинг 120
Ферстер 649
Фиттиг (Fittig) 161, 381, 447, 519
Флавицкий 499
Фоль 341
Фомина-Жуковская 576
Франкенгейм 337
Франкланд 55, 135, 152, 159, 164—166, 177, 178, 216, 259, 260
Фраш *405*
Фрейнд (Freund) 415, 478, 519, 577
Фридель (Friedel) 47, 49, 50, 53, 86, 113—115, 154, 159, 161 189, 220, 236, 576
Фрир 577, 578
Fuchs ⟨Фукс⟩ 512

Цаминер 37, 39, 40, 42
Цандер 565
Цингер *218*
Цинке (Zinke) 402/403, 407, 456, 512

Чердынцев 417, 626, *344*, *364*, *365*, *376*, *377*
Чикнавсров *184*
Чичибабин 484
Чорч 55

Шапсель 50, 51, 86
Шейблер 488
Шерер 26
Шибаев *184*
Schöyen ⟨Шёйен⟩ 229
Schneider ⟨Шнейдер⟩ 189
Шорлеммер (Schorlemmer) 228—232, 238, 364, 390, 402/403, 412, 413, 417, 483, 486, 541, 542, 544, 546, 557, 565—567, 569, 572, 573, 604
Шпади 466, 478, 587, *207*, *213*, *214*, *215*, *22'*
Шпигель 541
Штеделер см. Стеделер
Штромейер 18
Шютценбергер (Schützenberger) 195, 331, 333, 364, 384, 387, 389, 402/403, 410

Щербаков *131*
Щукарев 468, 476, 502, 508

Эгиз *66*
Эйзенштюк 415
Эйлер 702
Эйнгорн 500, 511
Эйхенгрюн 500, 511
Эйхлер 330, 338, 349, *170*
Эльтеков 307, 316, 709
Энгельгардт 683, 684
Энглер 341
Эрисман *106*
Эрленмейер (Erlenmeyer) 43, 60, 61, 66—69, 87—91, 103, 119, 161, 167, 243, 684

Явейн 402/403
Якоби⟨й⟩ *52*, *106*, *119*
Якобсен 389
Jacobson ⟨Якобсон⟩ 378
Яковкин 416
Якуб *433*
Ян 606
Яунсникер 567, 569, 570



ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

Адипокетон 420
Азелон *326*
Ализарин 272, 645, 646, 651, 652, 654, 662—664
Алкоголи вторичные 292
—, выделение воды 238 и сл.
—, гомологический ряд 48
— гомологичные 53
—, действие хлора 219 и сл.
— из жирных кислот *30*
— нормальные 168, 220, 250, 261, 292
— первичные 238, 239, 251, 261, 291
— пропильные 86, 477
— псевдогексильные 51
—, синтез *388*
— третичные 291, *168*, *169*
Алкоголь аллильный 124
— —бромистый (бромаллиловый) 121, 122, *5*
— амильный 220, 229, 238, 241, 243, 270, 526
— бензильный 524
— бромаллиловый см. алкоголь аллильный бромистый
— бутильный 110 и сл.
— — брожения (см. также алкоголь изобутильный) 111, 112
Алкоголь бутильный, изомеры 110
— гексильный Эрленмейера 243
— изоамильный 241
— изобутильный (изобутиловый) 113, 243, 253, 261, 262, 312, 477, *22*, *23*, *25*
— —, иодангидрид 262
— каприловый (каприльный) 526, *227*
— октильный 526, 529
— пропильный Фриделя 49, 53, 86, 113
— псевдобутильный вторичный (де Люиня) 111, 242, 262
— — третичный (Бутлерова) (см. также триметилкарбинол) 49 и сл., 53, 261—263, 291, *23*, *25*
— псевдогептильный 264—270
— псевдопропильный 52—54, 123, 128, 138, 162, 184, 235
— суберильный (суберонильный) 521, 546, 547, 561
— цианистый (цианопсевдопропильный) 138, 162, 163
Аллены 320
Аллил бромистый 295, 305
— иодистый 114, 123, 240
— сероцианистый 130

* Указатель не распространяется на биографический очерк и примечания. Курсивом выделены номера библиографии.

Указатель составлен А. А. Дуловым.

Аллил-алкоголь бромистый см. алкоголь аллильный бромистый
Аллилен 244, 255, *2*, *3*
Аллоизомерия 315
Аллотропия 17, 24, 25
Альдегид бензойный 226
— дигидробензойный 500, 511
— изобутириновый *66*
— (моно)хлорпропионовый (см. также монохлоральдегид) 293, 294, 299, 303, 304
— уксусный *1*
Альдегиды *421*, *423*
—, действие хлора 221 и сл.
Алюминий бромистый 334, 479, 558, *270*
Амидогептаметил 553 и сл.
Амил водородистый (пентан) 229, 231
— хлористый 140
Амилен 83, 93 и сл., 239, 240, 250, 258, 268
—, изомеры 506
Амиленгидрат 83, 95, 239 и сл., 268
Амины, скорость образования *293*
— циклические *328*
Анализ объемный *225*
Ангидрид кислоты итаконовой *124*, *125*
— — пировинной *101*, *102*, *426*, *427*
Ангидросоли 32
Анилин 642, 663, 684
Антрацен 272, 645, 516
Аппарат (снаряд) смесительный *312*, *313*, *320*
Ассимиляция посредством двойного разложения 299
Астралин 345, 366
Астраханит *177*, *178*
Асфальт *151*
Атом (см. также пай и паи) 60
Атомность 42, 44, 65, 90, 104, 106, 110, 127, 285
Атомность радикалов 35, 44, 45
— углерода 35, 277, 278
— элементов 29, 35, 44, 67, 125, 126, 277, 326
Атомы, величина 285
—, взаимодействие см. взаимодействие атомов
—, налегание 25, 37, 42, 66
— неделимые 37, 61
— перемещение (передвижение) 124, 319
— подвижность 58
—, прикосновение 37, 38
—, притяжение 38, 39, 145, 213
— простые 25, 38
—, (рас)положение (взаимное, относительное, в пространстве) 20, 30, 31, 39, 41—43, 66, 100, 106, 127, 275, 284, 285, 472
— сложные 20, 25, 38
—, способ соединения 102, 108, 131—133
— элементарные 19, 139
Ацетамид 72
Ацетил бромистый обромленный 56
— хлористый 50, 150, 216
Ацетилальдегид *1*
Ацетилены (см. также углеводороды ацетиленового ряда) 317, 320
Ацетон 83, 114, 115, 135 и сл., *77*, *78*, 82, *95—97*, *321*
— охлоренный 257

Бензил 319
— хлористый 142, 217, 218, 226
Бензин 351, 355, 369, 426, 427, *171*
Бензоил хлористый охлоренный (см. также дихлоробензоилхлорид, трихлоробензоил) 141

Бензоилацетон 462
Бензол 144 и сл., 212, 332, 369, 426, 427, 476, 487, 516, 574, 587, 641
—, восстановление HJ 473
—, действие брома 144, 212
—, изологи 384
— нефти грозненской 426, *409*, *410*
—, нитропроизводные 236, 427
—, производные *216*
—, строение 146, 213, 218, 233, 234, 515
—, формулы 237, 472, 505, 513 и сл.
Бензолы гидрогенизированные 333
Бензофенон 531
Броманил 467
Бутил третичный иодистый 291, 418, 423
— хлористый 229
Бутилен 111, 243, 253, 263, 291, 344
—, изомеры 506
—, хлоргидрин 292, 325
Бутирил бромистый 190
— хлористый 186, 190
— хлористый охлоренный 186 и сл.

Валерал 221
Вещества красильные *173*, *174*, *249*
— органические (см. также соединения органические) *414*
— питательные *54*
— пропилового ряда *5*
Взаимнодействие атомов (элементов) 36, 44, 48, 66, 71, 202
— химическое 284, 321
Видоизменения аллотропические (см. также состояния аллотропические) 17, 21—26, 30, 31
— полимерные 27
Вина крымские *196*
Винил бромистый 254
— хлористый 244, 253
Влияние атомов (элементов, паев) 35, 72, 125, 140, 145 и сл., 152, 191, 195, 196, 211, 219, 249, 257, 320
— взаимное атомов (паев, элементов) (см. также учение о взаимном влиянии) 139 и сл., 144 и сл., 147 и сл., 191—257, 261, 283, 310, 323, 486, 611, 708, 710, *19*, *20*, *23*
— — —, связанных посредственно 202 и сл.
— водорода 36, 195 и сл., 201
— галоида (см. также влияние хлора) 224, 248
— группировки паев (атомов) 110, 207
— карбоксила 225
— карбохлорида 225
— кислорода 36, 72, 140, 142, 143, 196 и сл., 199, 200, 202, 205, 220, 222—224, 247
— кремния 194
— метила в шестичленном кольце 627
— паев (атомов, элементов) на свойства 35, 66, 193, 207
— передаточное 206
— радикала углеводородного 36, 204
— сульфоксила 204
— углерода 143, 194, 205, 217, 228, 241
— хлора 140 и сл., 194, 195, 207, 215 и сл.
Вода конституционная 286
— кристаллизационная 61, 286
— яузской буровой скважины *105*
Водород в бензоле 237
— α-группы 572
—, замещаемость (см. также замещение водорода) 36, 228, 234, 322
—, передвижение 74
—, подвижность 322
— радикальный, замещаемость 152, *26*
— типический 36, 105
— третичный 585, 593, 620

Воды минеральные *319*
— сточные *193*, *224*
Воззрения (см. также теория) дуалистические 42
— типические 106
— электрохимические 42
Воск, фальсификация *157*
Восстановление (см. также гидрогенизация, кислота иодистоводородная) кислот ароматических 491, 712
— — нафтеновых 523
— оксикислот 174
— суберона 561
— толуола 473
— фенола 473
Вращение (оптическое), изменение 612, 624, 625
Выделение (см. также отщепление) воды 237 и сл., 247, 250, 261, 269
— кислоты галоидоводородной 237 и сл., 247, 250, 253, 261, 310, 496, 513, 609

Газ болотный (метан) 215, 228
Газы, коэффициент растворимости 344
— нефтяные см. нефть, газы
—, сгущение *108*
Галлий 648
Галоидогидрины, превращенные в окиси 308, 313
Гексагидробензол 466, 468, 474, 476, 484, 522, 577, 578, 712, *314*
Гексагидроизоксилол 388
Гексагидрокислоты 491
Гексагидроксилол 332, 402/403
Гексагидромезитилен 391, 402/403, 473, 477, 484
Гексагидрометаксилол 466, 484
Гексагидропропилбензол 484
Гексагидропсевдокумол 466, 477, 484
Гексагидротолуол 332, 469, 474, 484, 521
Гексагидроцимол 473
Гексаметилен (см. также нафтен, циклогексан) 466, 468, 469, 520, 557, 712, *305*, *338*
Гексан нормальный 333, 411, 418, 419, 469, 472, 487, 573, 574, 577, 578, 581, 582, 585, 586, 593, 603, *370*
Гексанафтен 412, 427, 466, 468, 472, 476, 488, 582, 712, *221*, *303*, *304*, *306*, *307*, *314*
—, изомеры *306*, *307*
—, производные 582, 583, *345*, *346*
Гексанхлорид 603, 604
Гексахлор-о-дикето-R-гексен 512
R-Гексен 513
β-Гексиламин 606
Гексилен 243, 603, 605
Гептаметилен (см. также суберан, циклогептан) 429, 468—470, 520, 521, 558 и сл., 563
—, производные *233*, *315*
Гептан 411, 469
Гептанафтен 427, 478, 494, 520, 557, 562, 565, 574, *432*, *443*
—, производные 608, 613, *376—379*, *431*, *432*, *443*
Гептанафтенол 486
Гептанафтилен 494, 496, 613, 622, 631, *430*, *439*
—, вращение 614, 624
—, производные 608, 612, *411*, *429*, *430*, *439*, *441*
—, строение *439*
Гептанафтилены 608—634, *411—413*, *440*
—, изомерия *411*
—, производные *436*
—, строение *430*, *435*, *436*
Гептен 492, 516
Гептилен 516, *67*, *73*
— Вюрца 270

Гептилен иодистый 270
Гидрогенизация (см. также восстановление) кислот ароматических 523 и сл., *260*
— кислоты бензойной 524 и сл.,*246*,*262*
— — куминовой *329*
— соединений ароматических 511—513
Гидроксиламин 198
Гидротерпены 474, 502
Гидрохинон 487, 488
Гипотеза атомистическая 31
— Берцелиуса 24
— Био 98
— Кекуле (см. также теория ароматическая, теория соединений ароматических) 212 и сл.
— — о способе усложнения органических соединений 278
— — о строении предельных углеводородов 234
— об аллотропических видоизменениях элементов 21 и сл.
— о различии (свойств) единиц сродства 67, 86
— электрохимическая (см. также теория электрохимическая) 57, 213
Гипотезы стереохимические 515
Гликокол 524
Гликоли 167 и сл., 612
α-Гликоли 306
— гексанафтена *346*
— нормальные 168 и сл.
Глицерин *190*
— гексильный 297, *137*, *138*
— $C_6H_{11}(OH)_3$ *129*
Группа нитро 226, 227, 236
— перекиси водорода (см. также оксил) 53
— C_2 см. карбонил
— C_6H_5 226
— НО 72
Группа NH_2 72, 236
Группировка атомов (элементов, паев, элементарных частей) 25, 38, 40, 41, 66, 67, 73, 86, 95, 97, 100, 110, 139, 274, 279, 281, 284

Дамбоза 473
Деготь каменноугольный 402/403, 643, 645
— нефтяной 334, 339, 347, 353
— русский *273*
Дезинфекция (см. также меры санитарные, средства дезинфекционные) *106*, *115*, *116*, *130*
Действие химическое 44, 202, 206, 284
Декан 392
Деканафтен 392—395, 399, 411, 468, 494, 502, *281*
—, хлорид 393
Деканафтилен 468, 494
—, бромид 499
Деценилен 507
—, действие брома 506
Диаллил 172
Диамилен 402/403
Дибромгидрин 121, 247
Дибромдурол 379
Дибромид $CH_2BrCH_2CH_2CHBrCH_3$ 577
Дигексилен 402/403
Дигептанафтилен 623, 631, 632, 634
—, трибромид 632
Дигидротенардит *205*, *206*, *231*, *232*
Диизоамил 233, 402/403, 412
Диизобутил 233, 392
Диизобутилен 633
Диизопропил 418, 419
Дииодокантарин 504
Дикетогексаметилен 491, 512
Диметилаллилкарбинол *190*
Диметилгептаметилен 469, 521
Диметил-изобутил-карбинол *73*

Диметилнафтен 483, 585
Диметилпропилметан 419
Диметилтетрилен 478
Диметилэтилнафтен *350*
Диморфизм 17
Динафтены 417
Диоксимефилен 73
Диоктонафтил 477, 517
Дипсевдопропил 232
Дисуберил *390*, *418*
Дисульфокислота, соль 381
Дихлоргидрин 247, 259, 297, 308, *41—43*, *61*, *62*, *134*
Дихлоробензоилхлорид (см. также бензоил хлористый охлоренный, трихлоробензоил) 146
Диэтилбензол 372, 384
Диэтилтолуол 379, 384
Диэфил 229
Диэфилкетон 259
Додекагидронафталин 485
Додекан 399
Додеканафтен 399, 400
Дотриаконтан *181*
Дурол 374, 378, 379, 384

Единицы сродства 67, 69, 126, 128, 277, 315
— — по Бутлерову 67, 69
— —, различие 67 и сл., 86 и сл., 91, 108, 125
— — свободные 298, 322

Закон выделения воды 261, 269
— — кислоты галоидоводородной 261
— Генри см. закон образования прямых соединений
— гомологии 59
— двойной связи 269
— зависимости свойств от состава 16, 90, 150, 192, 194
Закон замещения водорода 223, 235
— кратных отношений 192
— молекулярного лучепреломления (Брюля) 505
— мультиплов 90
— образования прямых соединений 290, 294 и сл., *79*, *81*, *83*
— объемности 31
— объемов 57
— окисления кетонов 239
— — параоксиизокислот 259
— — псевдоалкоголей 239
— определенных отношений 192, 210
— четности 32
Замещение атомов (паев) 150, 208
— в жирном ряду *276*
— водорода 215 и сл., 233, 235
— — в углеводородах ароматических 233 и сл.
— — — — предельных 227 и сл., 231
— — галоидом 70, 140, 144, 184, 189, 212, 215 и сл., 218 и сл., 225, 383
— — металлом 358
— —, правило 233
— галоидов 150
— — водородом 59
— — кислородом 435
— гидроокислов глицерина 297
— кислорода водородом 198
— метила галоидом 317
Зола нефтяная 347

Известь белильная 658
Изменение изомерное 96
Изоамил хлористый 229—231
Изоалкоголи 49, 53, 54, 112, 220, 250
Изоамилбензол 372, 384
Изобутил иодистый 263, 291, 292, 424

Изобутилен 308, 341, 342, 425, 633
—, действие хлора 506
Изобутилизоамил 402/403
Изогексан 425
Изогликолы 170
Изодурол 378, 384
Изоксилол 389, 412, 413, 473, 474
Изомеризация (см. также перегруппировка, перемещение атомов) 291, 292, 299, 311, 312, 319, 521, 584, 609
— алкоголя изобутильного 312
— ацетиленов замещенных 320
—, влияние температуры 609, 610
— гексаметиленовых производных 578, 582
— изобутила иодистого 425
— нафтенов 479, 487
— окисей олефинов 306 и сл., 325, *421*, *423*
Изомерия 13 и сл., 19, 20, 24, 25, 30, 37 и сл., 44, 48, 56, 66—67, 75, 81 и сл., 93, 97, 102, 120, 211, 256, 281, 683
— абсолютная 75, 127
— алкоголей бутильных 110 и сл.
— аллотропическая 22, 31
— веществ неорганических 18, 21, 24—26, 77
— в тесном смысле 19, 56, 75 и сл., 97
— в химии органической и неорганической 16, 17, 24
— гептанафтиленов *411*
— кислот бутириновой и изобутириновой 85, 111, 119
— — винных 19
— — гексагидробензойных 537
— — гликоловых 62 и сл.
— — жирных *11*
— — итаконовой, мезаконовой и цитраконовой 109
Изомерия кислот малеиновой и фумаровой 109
— — молочных 62 и сл.
— — пиролимонных *92—94*
— — циановых 17—19
— нафтиленов 494 и сл.
—, определение 19, 127
—, — Берцелиуса 19
— по Гергардту 31
—, понятия 19, 25
—, причины 21, 25, 30, 32, 66
— соединений органических 13—124, *7*
— углеводородов $C_{10}H_{16}$ 20
— физическая 25, 94—97, 625
— химическая 94, 96
— химическо-физическая 75, 127
Изомеры 127, 128, 280, 290
— абсолютные 129
— гексанафтена *306*, *307*
— кислоты каприловой 120
— — капроновой 120
— — энантиловой 120
— — энантовой 120
—, определение 77
—, температура кипения 84
—, физические признаки 25, 84, 101
—, число 32, 79 и сл., 85
Изооктонафтен 466, 469, 494, *308*
Изооктонафтилен 493, 494
Изопентан 332, 333, 418
Индиго 272, 643, 661, 662, 670
Инозит 473, 489
Иод хлористый 219, 251
Иодцинкэтил 424

Камфен 508
Камфора 473, 485, 492, 494, 501, 711
Канарин *173*, *174*
Кантарен 504

Кантаридин 504
Карболка *273*
Карбонил (С, C_2) 44, 55, 60, 61, 126
Карвоксим 503
Карпен 504
Кашу 670
Кверцит 487—489, 514
Кверцитрон 644
Керосин 330, 341, 353, 364, 386
—, производство 668
—, температура вспышки *183*
Кетон дипсевдопропильный *27—29*
— охлоренный гептанафтилена (см. также хлоркетон) *430*
Кетоны *421*, *423*
—, получение 260
Кислород, влияние 220 и сл.
— внерадикальный 46, 126
— внутрирадикальный 46, 49, 54, 126
— радикальный 177, 206
— типический 32, 132
Кислота адипиновая 444, 481, 570, 613, 630
— азотистоводородная 321, 322
— азотная (см. также нитрование), действие на ксилол 227
— — действие на пононафтенамин *286*
— — — — парафины (углеводороды насыщенные, предельные) 429, *348*, *355—357*, *371*, *372*
— — — — углеводороды нефти 384, 387
— азотносерная (нитросерная), действие на насыщенные углеводороды *256*, *257*, *406*
— акриловая 445
— аконитовая 248
— амидоуксусная 47
— антраниловая 467
Кислота Аскана 525, 536 и сл., 490, *327*, *358*
— ацетоновая (см. также диметилощавелевая, оксиизомасляная, параоксиизобутириновая) 135—138, 159—161, 164, *13—15*
— бензилуровая 524
— бензойная 225, 490, 500, 511, 524 и сл., 531, 535
— —, гидрогенизация *246*, *262*
— бензолеиновая (тетрагидробензойная) (см. также кислоты бензолеиновые и тетрагидроароматические) 511, 524, 530, 535, 536
— бромобутириновая 154, 178 и сл., 189, 225
— бромоизобутириновая (см. также монобромизомасляная) 152, 154, 155, 232
— бромоизоянтарная 232
— бромомалеиновая 447
— бромопропионовая 143, 145, 224
— бромотетрагидробензойная 490
— бутилмалоновая 569
— бутилолактиновая 163
— бутиломолочная 159, 163
— бутириновая (см. также масляная) 20, 111—114, 117—119, 148, 152, 178 и сл., 183—185, 187, 243
— —, соли 118
— валериановая 229, 526, 532
— —, соли 528
— виннокаменная (винная) 19
— виноградная 19
— гексагидробензойная (см. также гептанафтеновая) 490, 511, 524 и сл., *239*, *265*, *266*
— —, амид 537
— —, метильный эфир 536, 538
— гексагидрокуминовая (см. также парапсевдопропилнафтеновая) *343*

Кислота гексаметилен-монокарбоновая 521
— гексанафтенкарбоновая *359*
— гептанафтеновая (см. также гексагидробензойная) 490, 523—539, 524, *264—266*
— —, производные 534
— —, соли 531 и сл.
— гидробензойная (см. также кислоты гидробензойные) 491, 538, *228*[a]
— гидробензуровая 524
— гидрокуминовая *341*
— гидромеллитовая 466
— гидромуконовая 441, 445, 447
— гидротолуиловая 491
— гиппуровая 524, 525
— глутаровая 424, 570, 572, 582, 585, 587
— глютановая (см. также оксипировинная) *94*
— гомоитаконовая (см. также тетрилендикарбоновая и тетраметилендикарбоновая) 433, 435, 444, 450, *111*, *112*, *128*, *133*
— —, производные 440—444
— гремучая 17—19
— двухлоропропионовая, эфир 443
— деканафтеновая *300*
— диакриловая 445
— диамилоуксусная 165
— диамилощавелевая 165, 174
— дибромадипиновая 444
— дибромакриловая 447
— дигидробензойная 500, 511
— диметилглутаровая 569
— диметилощавелевая (димефилощавелевая) (см. также ацетоновая, оксиизомасляная, параоксиизобутириновая) 135, 138, 152, 159, 160, 164, 165
— диметилянтарная 445
Кислота дипсевдопропилщавелевая 269
— α-дихлоропропионовая 445
— диэфилоуксусная (см. также изокапроновая) 165
— диэфилощавелевая 165, 174, 176, 177, 259, 260, 269
— додеканафтеновая 408, 409
— изобутириновая (см. также изомасляная) 52, 111—113, 118, 152, 153, 160, 165, 232
— —, соли 118, 119
— изомасляная (см. также изобутириновая) 128, 135, 143, *6*, *10*, *11*
— изомерная с оксимасляной *16*
— изокапроновая 165, *11*
— изоянтарная 232
— иодистоводородная, восстановление алкоголя суберильного 556, 561
— —, — аллила иодистого 114
— —, — бензола и его производных 473
— —, — кислот ароматических 491, 525
— —, — (метод Бертело) 474, 501, 525, 712
— —, гидрогенизация углеводородов ароматических 482
— —, действие на гексаметиленовые производные (изомеризация) 578, 582
— —, — — гептаметилениодид (изомеризация) 521
— —, — — метилпентаметиленовые соединения 579 и сл., 581
— —, — — производные парафинов *344*
— —, — — циклические соединения *333*
— итаконовая 109, 444, 460
— —, ангидрид *124—126*

Кислота камфановая 492, 494
— камфарная 473, 492
— каприловая 120
— капроновая 120, 569
— куминовая *329*
— лейциновая 173
— лимонная 248, *31*
— малеиновая 109, 248, 447
— масляная (см. также бутириновая, кислоты масляные) 128, 143, 145
— мезаконовая 109
— меллитовая 466, 491
— метакриловая 318
— метатолуиловая 493
— α-метиладипиновая 569, 613, 614, 617, 621, 630, *382*, *408*
— —, дианилид 616 и сл.
— β-метиладипиновая 578, 579, 587, 589, 613—615, 619, 621, 630
— —, производные 615, 619, 621
— α-метилглутаровая 601
— метилпентаметиленкарбоновая 537
— метилпимелиновая 629
— молочная 47, 62, 160, 161, 174, 175, 224, 248, 304, 436
— монобромизомасляная (см. также бромоизобутириновая) 135, 143
— монохлорбутириновая (см. также хлоромасляная, хлоробутириновая) 185
— монохлоропропионовая (см. также хлоропропионовая) 294, 303, 304
— муравьиная 140, 348, 350
— нафтенкарбоновая 537, 538
— оксибутириновая 159, 177, 179, 182, 189, *41*, *74*, *75*
— оксиизобутириновая (см. также параоксиизобутириновая) 158, 159, 180, 182, *14*
Кислота оксиизовалериановая *27—29*
— оксиизокаприловая 264, 266, 269, *27—29*
— оксиизокапроновая см. диэфилощавелевая
— оксиизомасляная (см. также ацетоновая, диметилощавелевая, параоксиизобутириновая) 137—139, 143, *13*
— оксимасляная (см. также оксиизомасляная) *16*
— оксипировинная (глютановая) *93*, *94*
— оксисуберановая 542
— октонафтеновая (см. также кислоты октонафтеновые) 491, 523, 538
— ортометиленнафтенкарбоновая 538
— ортотолуиловая 491
— парадипималевая 444
— паракриловая 445
— параметилгептанафтеновая 600
— параметилнафтенкарбоновая 538
— α-параоксибутириновая 173, 178 и сл., 188, 190
— —, соли 190, 191
— β-параоксибутириновая 148, 173, 178 и сл., 180, 184, 259
— параоксиизобутириновая (см. также ацетоновая, диметилощавелевая, оксиизобутириновая, оксиизомасляная) 154, 156, 158—166, 171, 173, 175, 259
— —, соли 157, 158
— параоксиизокапроновая (см. также диэфилощавелевая) 259
— параоксиметилгептанафтеновая *302*
— парапсевдопропилнафтеновая (р-псевдопропилциклогексанкарбоновая) (см. также гексагидрокуминовая) *316*, *342*, *343*

Кислота паратолуиловая 491, 538
— петролейная 409
— α-пимелиновая 541, 565—567, 569—572
— пировинная (см. также кислоты пировинные), вращающая *349*, *426*, *427*
— — из нормального бромистого пропилена *86*
— —, изомер *55*, *56*, *64*, *66*
— — нормальная *87*, *88*
— — —, ангидрид *101*, *102*
— —, производные *103*
— — рацемическая *426*, *427*
— пирослизевая 107, 108, 131 и сл.
— пробковая 541, 543 и сл., 571, 572, 573, 590, *279*, *280*
— пропионовая 224
— p-псевдопропилциклогексанкарбоновая (см. парапсевдопропилнафтеновая) *342*
— себациновая 571
— серноалкогольная 359, 611, 622, 626, 633, 634
— серная, действие на гептанафтилен 622
— —, — — нефть 331, 353 и сл.
— —, производство 655, 656
— слизевая 488
— соляная 658
— суберан-карбоновая 542
— суберен-карбоновая 542
— субериновая 541, 542, 573, *278*
— сукцинилоянтарная 467, 491
— сульфобензоловая 587
— сульфодуроловая 374
— —, соли 375 и сл.
— сульфокамфолевая 504
— сульфопсевдокумоловая 370
— терефталевая 467, 474, 491, 493, 512
Кислота тетрагидробензойная см. бензолеиновая
— тетраметилендикарбоновая ⟨1,1⟩ 464
— тетраметилендикарбоновая ⟨орто⟩ 457 и сл.
— —, соли 458, 459
— тетраметилендикарбоновая ⟨пара⟩ 450 и сл.
— тетраметилен-монокарбоновая 521
— тетраметилентетракарбоновая 463
— тетраоксигептанафтеновая 491
— тетрилендикарбоновая (см. также гомоитаконовая и тетраметилендикарбоновая) 448, 450, 452, 478, 519, 540, *127*, *128*, *133*, *219*
— —, гомолог $C_8H_{12}O_4$ 449
— —, симметричная 448, 450
— —, соли 452
— —, производные 452 и сл.
— трибромоянтарная 447
— триметилендикарбоновая 519
— триметилен-монокарбоновая 521
— триоксиглутаровая 488
— увитиновая 493
— уксусная 34, 55, 104, 348, 587, 663, 664
— ундеканафтеновая 408, 409
— фумаровая 109, 248, 447
— фуроновая 569
— фурфуракриловая 569
— фурфуропропионовая 569
— хлоробутириновая (см. также хлоромасляная) 184—187
— —, эфир 187, 188
— хлоромасляная (см. также хлоробутириновая) *17*
— хлоропропионовая (см. также монохлоропропионовая) 225, 299, 435, 436, 443
— —, соли 304

Кислота хлоропропионовая, эфир этиловый 436, 437
— хлоросубераповая 542
— хинная 489, 491, 512, 514, 712
— циановая 17, 18, 19, 27
— циануровая 18, 19
— циклогексанметилкарбоновая *292*
— цитраконовая 109, 460
— Чорча 55
— щавелевая 620, *414*
— энантиловая 120
— энантовая 120, 230, 233, 412
— этилкротоновая (см. также этилокротоновая) *66*
— этилоксибутириновая 448
— этилокротоновая (эфилокротоновая) (см. также этилкротоновая) 266, 269
— этиломолочная 437, 440—442
— —, эфир 440—442
— —, соли 441
— эфиломефилощавелевая 165, 174
— яблочная 248
— янтарная 21, 412, 582, 585, 587, 620
Кислоты ароматические, гидрогенизация *260*
— бензиловые 319
— бензолеиновые (см. также кислота бензолеиновая) 497
— гексагидротерефталевые см. парадикарбонафтеновые
— гексагидротолуиловые (см. также октонафтеновые) 491
— гидробензойные (см. также кислота гидробензойная) *263*
— гидромеллитовые 466
— гидрофталевые 516
— гликолевые 62—64
— дигидрофталевые 508, 512, 514
— диметилоянтарные 461
— диэтилоянтарные (симметричные) 460, 461
Кислоты жирные 34, 224, 402, 403, *11*, *30*
— масляные изомерные (см. также кислота масляная) *26*
— нафтеновые (см. также кислоты нефтяные) 408—410, 489 и сл., *209*, *285*, *444*
— —, соли 408, 409, 444
— —, эфиры 407—410, *289*, *290*
— нефтяные (см. также кислоты нафтеновые) 350, 406—410, 491
— нононафтеновые *300*
— одноосновные, ангидриды 313, 489
— октонафтеновые (см. также кислота октонафтеновая) *287*, *288*, *292*
—, отношение к воде *12*
— парадикарбонафтеновые (гексагидротерефталевые) 467, 600
— пировинные (см. также кислота пировинная) *57*
— —, ангидриды *426*, *427*
— —, изомерные *89—91*
— пиролимонные *92—94*
—, происходящие из лимонной *31*
— сульфоксилоловые 370
— сульфотолуоловые 370, 371
— тетрагидроароматические 497
— тетраметилендикарбоновые (тетрилендикарбоновые) 450 и сл., *237*, *238*
— фталевые 467, 474, 491, 493, 512, 514, 624
Классификация химическая 275, 516, 517
Кокаин 713
Кокс нефтяной 347, 348
Колофонин, гидрат 493
Кольца (см. также цепь замкнутая, ядро углеродное) пятиуглеродные (пятичленные) 518, 540, 611
— семиуглеродные (семичленные) 518, 520 и сл., 540, 611, 712

Кольца трехуглеродные 540
— четырехуглеродные (четырехчленные) (см. также цепь замкнутая) 518, 540, 712
— шестиуглеродные (шестичленные) 486, 540, 501, 502, 518, 520, 712
Кольцо, расщепление (разрыв) 582, 584, 620, 630
Конденсация 145
— алкоголей высших *391*
— алкоголя каприльного *227*
— нафтенов 404, 414, *252*
— углеводорода C_6H_{10} 581
Конституция 13, 29, 30, 32, 35, 36, 39—44, 47, 56, 60, 65→67, 101, 103, 109, 110, 274, 275, 279—281, 284
— углеводородов C_nH_{2n} нефти *215*
Кошениль 643
Крап (марена) 644
Краски *247*, *248*
— анилиновые 271, 642, 645, 646, 662
—, производство 660, 705
Кротонилен 575
Ксилолы *294*
Кумол 371, 389
Купорос медный *295*

Лаборатория химическая ⟨Казанского ун-та⟩ *24*, *49*, *51*, *395*
— — ⟨Новороссийского (Одесского) ун-та⟩ *60*, *63*
— — ⟨Московского ун-та⟩ *65*, *68*, *69*, *70*, *72*, *110*, *121*, *217*
— — русская 693, *354*, *393*
Лактоны 313
Лигроин 426, 427
Лимонен 487, 499, 503, 506, 508

Мазут 426, *163*
Манна туркестанская *180*
Марена 272, 644, 645, 661, 662
Масла минеральные 354, *212*
— нефтяные *220*
— осветительные 353, 363
— растительные *212*
— смазочные 330, 353, 363, 386, 417, 418, 668
— эфирные 503, 711, 714
Масло бергамотное 711
— лимонное 711
— машинное 349
— мятное 503
— оливковое 336
— парафиновое 354
— рицинное 567
— розовое 713, *241*, *268*, *269*, *274*, *275*, *297*, *298*
— солярное (соляровое) 349, 352, 353, 362, 366, 406
Матезит 489
Материалы смазочные *161*
Медь водородистая 56
Мезитилен 389, 391, 474
Мелезитоза *236*
Ментан 483
Ментен 493, 494, 499, *261*
Ментол 473, 476, 483, 485, 486, 494, 499, 503, 530
Ментон *349*, *426*, *427*
Меркурацетамид *4*
Меры санитарные *105*
Метадиметилнафтен (октонафтен) 428, 494
Метадиметилнафтиленбромид 498
Метакислоты 29, 32
Метамерия 19, 21, 28, 29, 31, 63, 76, 94
— неорганических соединений 28
—, определение 77, 127
Метамеры 20, 21, 28, 33, 38, 75, 129
—, определение 77
Метан 342

Метиламидопентаметилен вторичный 580, 591, 606
—, производные 591, 592, 606, 607
— третичный 596
— —, производные 597, 598
Метилгексанолы 612
Метилгексаметиленкетон *416*
Метилдиэтилметан 419
m-Метилкетопентаметилен (m-метилкетоциклопентан) 587—589
m-Метилкетоциклопентан, оксимы 590
Метилнафтен 585
Метилнафтенол 486
Метилнитропентаметилен вторичный 595, 605
— третичный 595
Метилпентаметилен (см. также метилциклопентан) 427, 469, 557, 577 и сл., 579, 581, 584, *325*, *360—362*
—, нитропродукты 593
—, хлориды 600, 604
β-Метилпентаметиленкетон 578 и сл.
—, производные 578
Метилпентаметиленол вторичный 592
— третичный 598
Метилциклогексан *443*
α-Метилциклогексанол 626 и сл.
—, эфир бензойный 628, 629
β-Метилциклогексанол 608, 623, 625 и сл.
—, бромид 627, *389*
—, галоидангидрид 609
—, эфир бензойный 628, 629
—, — ксантогеновый 609, 618, 621, 622
—, — фталевый 609, 621
—, — щавелевый 609
α-Метилциклогексанон 630
β-Метилциклогексанон 608, 623, 630, *426—428*, *438*
—, производные 624, *442*, *445*
Метилциклогексены (см. также гептанафтилены) *440*
Метилциклопентан (см. также метилпентаметилен) 579, 585
Метилциклопентаны *334*
Метилциклопентен 601
Метилэтилгексаметилен 469, 521
Метилэтилпентаметилен 469
Метод титрирный *225*
Мефил муравейный 20
— уксусный 21, 33
Мефилен, соединения 72
Монобромпропилен 295
Монохлоральдегид (см. также альдегид монохлорпропионовый) 294, 300
Монохлорацетон 245, 293, 294, 297, 300—304
Моча, присутствие ацетона *77*, *78*, *82*, *95—97*
Мочевина 20
Мыло жидкое (натровое) 406

Нарзан *322—324*
Натрий порошкообразный, приготовление *220*
Нафталин 402/403, 473, 516
Нафтен (см. также гексаметилен, циклогексан) 483
Нафтенолы 486 и сл.
—, переход в ароматические соединения 489
Нафтены (см. также полиметилены, углеводороды полиметиленовые) 387, 400 413, 417, 427, 465 и сл., 471 и сл., 476, 511, 516, 521, 523 и сл., 711—715, *207*, *208*, *213*, *214*, *234*, *253—256*, *295*, *338*, *340*
—, конденсация 404, 414, *252*
—, нитрование 479
—, номенклатура 482 и сл.
—, определение 467, 468, 518
—, оптические свойства 400, 401

Нафтены, переход в ароматические соединения 477 и сл., 503, 510—515, 530
—, — к жирным телам 480
—, производные 485 и сл., *228*, *253—256*, *295*, *340*
—, связь с ароматическими углеводородами 414, 477, 478, 513, 514
—, — — парафинами 413, 479, 481, 511, 512, 515
—, — — терпенами 501 и сл., 510
—, температура кипения 469
—, характер химический *207*, *208*, *213*
Нафтилены 414, 469, 491 и сл., 513, 514, 604, 609 и сл.
Нефть 329 и сл., 426 и сл., 710, 711, 713, 715, *145*, *147*, *150*, *152*, *158*, *184*, *185*, *229*, *336*, *400*, *419*, *420*
— амбарная 427
— американская 217, 231, 331, 337 и сл., 364, 402/403, 417, 424, 711
—, антисептические свойства *336*, *407*
— бирманская 402/403, 415, 418
—, вода 329, 349, 350
—, газы 329, 334, 342, 343
—, —, растворимость 341 и сл.
— галицийская 415, 418
— ганноверская 415, 418
— грозненская 426, *409*, *410*
—, действие натрия 357
—, серной кислоты 331, 353 и сл., 385
— сырая 335
—, диффузионная способность 345
— кавказская 329 и сл., 331, 334, 337, 364, 410, 417, 418, 428, 476, 478, 521, 525, 585, 668, 711, *135*, *136*, *143*, *144*, *146*, *153*, *164*, *165*, *167*, *170*, *172*, *179*, *195*, *214*, *215*, *229*, *230*, *277*, *281*, *282*, *304*, *331*, *335*
— — белая 340
—, калорифическая способность 329
Нефть, кислородные соединения (см. также кислоты нефтяные) 330, 351, 355, 362, 363, 384, 405, 410
—, коэффициент расширения 329, 335 и сл.
—, образование 584
—, окрашивание 362, 385
—, остатки 365, 426, *152*, *159*
—, отношение между удельным весом и температурой кипения 338, 366, 384
—, парафины (см. также нефть, углеводороды) 417 и сл.
—, поляризация 339
—, постоянная точка кипения 343, 364, 367, 390
— прикаспийская 333
—, производство (см. также промышленность) 331, 659, *147*,
—, происхождение *443*
—, растворимость 340
— русская 330, 339, 384, 476, 709 и сл., *400*
—, смолистые части 350, 353, 405
—, состав 329, 334, 350 и сл., 410, *165*, *330*, *331*
—, — элементарный 329, 346
—, технология *272*
—, углеводороды 229, 330, 331, 340, 387, 410 и сл., 476, 477, 711, 715, *141*, *146*, *166*
—, — ароматические (бензолы) 368, и сл., 384, 386, 410, *195*, *277*, *296*, *392*, *409*, *410*
—, —, действие брома 383, 387, 388 394, 410
—, —, — кислоты азотной 384, 387 и сл.
—, —, неизменяемость при нагревании 343
—, — непредельные 385, 410

Нефть, углеводороды низшие *229*
—, — предельные (см. также нефть, парафины) 411
—, — C_nH_{2n} *215*
—, удельный вес 329, 334—337, 345
—, фенолы 350, 406, 410
Нитробензол 587, 684
Нитрование (см. также кислота азотная, действие) бензина 421
— гексана *370*
— кислоты бензойной 226
— нафтенов 413, 474, 477 — 479, 713
— нононафтена 477
— толуола 226
Нитрогексан 419, 420, 595, 605
Нитрозолимонен 503
Нитрометилпентаметилен 595
Нитропентаметилен 420
Номенклатура химическая 166, *21*, *35*, *36*
Нонафтен (см. также нононафтен) 391
Нононафтен (нонафтен) 465, 466, 477, 478, 494, 498
Нононафтенамин *286*
Нононафтенол 486
Нононафтилен 493, 494, 496

Обмен двойной (см. разложения двойные) 298, 319
Озера соляные *149*, *191*, *223*, *242*
(α-) Окиси (олефинов) 247, 306 и сл., *421*, *423*
β- и γ-Окиси 320
Окисление алкоголей 205, 221
— алкоголя бутильного 112
— — псевдогептильного 268
— альдегидов 205
— амиленгидрата 83, 239
— гептанафтилена 613 и сл.
— гликолов 169 и сл.
— дихлоргидрина *41—43*, *61*, *62*, *134*
Окисление кантарена 504
— карбоксильных производных нафтенов 512
— кверцита 488
— кетонов 239
— кислородсодержащих органических веществ 224
— кислоты α-оксибутириновой *41*, *74*, *75*
— — параоксиизобутириновой 163 и сл.
— ментена *261*
— ментона *349*, *426*, *427*
— метилциклогексанолов 623, 630
— метилциклогексанона 630, *426—428*, *438*
— нафтенов 402—406, 414, 479, 480, 517, *252*, *309*
— нафтиленов 493 и сл., 609
— оксикислот 174, 178, *76*
— параоксиизокислот 259
— псевдоалкоголей 239
— пулегона *426*, *427*
— соединений циклических *380—382*
— суберона 541, 565, 566
— углеводородов 228, 232 и сл.
— — гексагидрогенизованных (ароматических) 412
— — нефти 332, 349
— — циклических 585
— хлоргидрина пропилена (пропиленгликола) 258, 293, 294, 299, 303
Окись гептанафтилена *430*
Оксатил (карбоксил) 178
Оксиизокислоты 173
Оксикислоты 164 и сл., 248
—, восстановление 174 и сл.
— гептанафтеновые *401*
—, изомерия 135 и сл., 176, 178 и сл.
—, классификация 158, 166 и сл., 172 и сл., 178

Оксикислоты, номенклатура 166 и сл., 172 и сл.
— нормальные 172, 174
—, окисление 174 и сл. 224, *176*
Оксил HO_2 (см. также группа перекиси водорода) 62 и сл.
Октан нормальный 429
Октаны 390, 402/403
Октен 492
Октилен 402/403, 516
Октонафтены 387, 389, 390, 411, 416, 428, 466, 478, 479, 483, 494, 523
— изомерные *294*
—, производные 390, *299*
Октонафтенол 486
Октонафтилен 493, 494
Олово, дезагрегация *139*, *140*
Остаток водяной (см. также оксил) 63, 88
Отношения взаимные элементов 33
— химические 39, 40
Отщепление (см. также выделение) 313
—, влияние замещающего радикала 610
Охлорение в присутствии иода (см. также хлор, действие) 184, 186, 231
Паи ⟨атомы⟩ 18, 60, 61, 65, 66
— Кольбе 60, 65 и сл.
— многоатомные 69
—, обмен 110
—, различие 46
— теплотные 26
— типические 105
— элементарные, распределение 66, 94
Пай ⟨атом⟩ водорода 46, 54
— воды 62
— кислорода 46, 61, 62
— углерода 60 и сл.
— фтора *44*
Парагликоли 170, 173
Парадихлорбензол 512
Параизогликоли 170, 173
Паракислоты 32
Параоксиизокислоты 147, 173—175, 224, 260
Параоксикислоты 173
Парафены 334, 387
Парафины (см. также углеводороды предельные), 411, 417 и сл., 427, 471, *355*
— твердые 339
— четвертичные 418, 429, *369*, *375*
Парахлоргидробензол 319
Пендеканафтен (пентадеканафтен) 399
Пентабромтолуол 478, 520, 559, 563—565
Пентадекан 399
Пентаметилен (см. также циклопентан) 418, 424, 427, 468, 469, 520, 521
— бромистый 490, 526
Пентан 332, 333, 411, 418, 469
Пентахлорметадикетон 512
Перегонка *210*, *211*
Перегруппировка внутренняя (см. также изомеризация) 319
— семиуглеродного ядра в шестиуглеродное 520, 565
Передвижение боковых цепей 479
— водорода 74
— углеводородной группы 323
— фенильных групп 319, 323
Перемещение молекулярное, атомов (см. также изомеризация) 256, 291
— сродства 110
— сродств углеродных *422*
Перестановка углеродных радикалов 319, 320
Пинаколины 323, 420

Пинакон из метилгексаметиленкетона *416*
Пинаконы 311, 315, 323, 420
—, превращение в пинаколины 311 315
Пинен 476, 487, 503, 505 и сл.
—, формула 509
Пиниламин 503
Пинит 489
Пиридины, строение *226*
Пирокислоты 29
Полиалкоголи 32
Поликислоты 29, 32
Полимеризация альдегида изобутиринового *66*
— гептанафтиленов 622, 633 и сл.
— изобутилена 425, 633
— нафтиленов 492
— углеводородов 267, 359, 492, 498
Полимерия 19, 26 и сл., 29, 145
— циановых производных 26
Полиметилены 465, 518 и сл., *234*
Поляризация (круговая) 96—100
Правило выделения воды и галоидоводородных кислот 238 и сл.
— замещения водорода (см. также замещение водорода) 233
— присоединения к непредельному углеводороду галоидоводородной кислоты 250
— — — C_nH_mX 294, 295
— соседства присоединения 611
Принцип атомности 36
— химического равновесия 306, 323, 324, *421*, *423*
— — строения 94, 129, 211
Присоединение 249 и сл., 290 и сл., 297
— алкоголята 318
— аммиака 296
—, влияние замещающего радикала 610
Присоединение, влияние температуры 295, 297, 298, 305, 308, 325
— воды 238, 261, 310
— галоидов 251, 505 и сл., 519
— кислоты галоидоводородной 238, 254, 261, 263, 266, 290 и сл., 293, 297, 308, 506, 519
— — серной 290, 359, 609, 622, 627
— — синильной (циановодорода) 316 317, 541
— — хлорноватистой 244, 245, 253, 290, 292, 298, 307, 612
— метила иодистого 316
— циана хлористого 253
— эфиров натриймалоновых 318
Продукты пищевые *257*
Промышленность асфальтовая *151*
— нефтяная *182*, *184*, *351*
— химическая 637—676, 687, 689, 691, 697 и сл., 705, *114*
Пропан 342, 476
Пропил водородистый (см. также пропан) 228
— иодистый 114, 115
Пропилен 81, 123, 180, 244, 249 и сл., 300
— бромистый 217, 235, 236, 244, 295, 305, 576, 589, *86*
—, окись 298, 302
— охлоренный 245, 253
—, строение 179
—, хлоргидрин (см. хлоргидрин)
Пропиленгликол 293
—, хлоргидрин (см. хлоргидрин)
Псевдоалкоголи 49, 53, 54, 83, 112
— третичные 51
Псевдобензолы 511
Псевдобутил водородистый 143, 144
— хлористый 144, 232
Псевдогептил бромистый 266
— иодистый 266, 267

Псевдогептилены 265—267, 269, 270
Псевдогликоли 172
Псевдокумол 384, 389, 413
Псевдонафтилены 497, 499
Псевдопропил бромистый 235, 236
— иодистый 114 и сл., 123, 180, 235, 236, 238
— хлористый 229
— цианистый 114, 116
Псевдопропилен 123
Псевдорадикалы 52
Псевдоцимол 511
Пулегон 608, *426*, *427*

Радикал ацетил 74
— бензоил 20, 21
— метоксил 62, 63
— мефил 21
— оксимефил 63
— псевдопропил 158
— фенил 323
— эфил 20, 21, 74
— эфилен 45
Радикалы 33, 45, 59, 200, 276, 296
— алкогольные 31, 59
— ближайшие 73
— водородистые 31
— многоатомные 27, 34, 35
— отдаленнейшие 73
— парные 44
— первичные 54
— простейшие 89
— простые 21
— сложные 21
— углеродистые 35
Разложение химическое 39, 40
Разложения двойные 33, 34, 72, 95, 124, 138, 162, 194, 202, 219, 234, 249, 258, 275, 292, 299, 318
Растворы водные ацетона *321*
Реакции прямых присоединений (соединений) 261, 292, 294—296, 298, 450, 497, 505, 508, *79*, *80*, *403*
Розеол 713
Ряд гексаметиленовый *332*
— парафиновый *344*, *348*
— пропильный *5*
— терпенов 510, 515
Ряды генетические 275
— гликолов 172
— гомологические 275
— нафтенов 414, 470, 510
— оксикислот 172
— полиметиленовые 470

Сандал 644 670
Сафлор 644
Свойства оптические 96 и сл.
— физические 30
Связи вторичные и третичные 322
— многократные 496, 506
Связь двойная 269, 293, 317, 322, 495
— диагональная 487, 497, 509, 510, 513, 515
— мета 509
— непосредственная (прямая) 71, 92, 206, 224
— пара 509, 515
— посредственная (см. также соединение посредственное) 71, 105, 206
— простая 495, 496, 515
—, распределение 279
— тройная 322, 495
— (химическая) 66, 100, 109, 110, 127 282, 472
Себонафт 339
Сера 23, *156*
Сила кристаллообразовательная 61,286
— молекулярная (частичная) 286
— притяжения атомов 38 и сл.
— химическая 110, 280

Сила химического сродства 37, 43, 65, 66, 125, 201, 208, 279, 286
— — —, взаимнодействие 37, 280
— — —, распределение 75, 280, 284
Синькали 659
Система (см. также теория) унитарная 29—32, 109, 133
Скипидар 711, 712, 714
—, изомеры 99
Смесь серноазотная, действие на парафины *348*, *355*, *356*
Сода 655—658
Соединение (связь) посредственное 106, 202
Соединения ароматические 226, 234, 471, 511 и сл., 641, *216*
— молекулярные 286, *45*
— нафтеновые *265*
— органические 17, 58, 207, 277, 471 и сл., 638
— —, изомерия *7*
— —, система *228*, *253—256*
— —, происхождение (образование) 37, 41, 45
— первого порядка 24
— прямые 290, 294, 332, *81*, *83*
— циклические *333*, *337—339*, *350*, *361*, *362*, *367*, *368*, *377*, *380—382*, *418*, *426—428*, *430*, *432*, *433*, *438*, *440*, *443*
Соль каменная *162*
— озера Джуван-Тюбе *383*, *384*
Соотношение составных частей (см. также связь химическая) 282
Состояния аллотропические (см. также видоизменения аллотропические) 23, 25, 26
Спирт 663—665
— гептиловый *67*
Способ образования оксикислот 139
Способ химической связи 76, 125, 130 и сл., 207, 253, 278
Средства (материалы) дезинфекционные *107*, *122*, *123*, *130*
Сродство азота 72, 87, 227, 236
— взаимное 208, 314
— водорода 217
— действующее 63, 68
—, единицы см. единицы сродства
—, изменение качественное 70
— карбонила (углерода) 126
— кислорода 73, 87, 89, 195
— молекулярное 287
—, обмен 313, 315, 319
— остаточное 321, 323
—, различие 66, 68, 74, 87 и сл., 91
— свободное 63, 65, 69, 70, 71, 81, 94, 203, 322, 496
— —, распределение 81
— связанное 70, 71
— углерода 55, 68, 70, 72, 74, 86, 88, 91, 92, 94, 95, 199, 200, 224, 235, 253, 314, 320, 323, *422*
— —, распределение 67, 228, 241
— (химическое) 75, 125, 202, 212, 277, 287
— —, (взаимо)действие 139, 280, 284
— —, изменения 202
— —, причины 208
— —, равновесие 325
— хлора 89, 193
— —, распределение 217
— элементарное 110, 237
— элементов многоатомных 66, 67, 299
Стеарин 666
Строение веществ непредельных, 242
— гептанафтиленов *430*, *435*, *436*, *439*
— камфена *244*
— кислоты Аскана *358*
— — гексанафтенкарбоновой *359*

Строение молекул 144
— относительное 14
— пиридинов *226*
— химическое 35, 56, 66, 75, 76, 79, 81, 82, 86, 91, 92, 96, 100, 102, 108, 126, 127, 129—131, 133, 178, 191, 210, 280 и сл.; 284, *8*
— —, определение Гейнца 126, 129
Суберан (см. также гептаметилен, циклогептан) 428, 558, 572, 713, *418—420*
Суберен *271*
Субериламин 553 и сл.
Суберилен 560, 561
— бромистый 561
— иодистый 548, 558, 560
Суберил хлористый 547 и сл.
Субероксим 545, 549 и сл., 573
—, стереоизомеры 552, 553
— хлористоводородный 551—553
Суберол 547
Суберон 468, 481, 488, 520, 540 и сл., 546, 561, 563, 566, 572, 590, 712, 713, *283*, *284*, *314*
—, производные 548 и сл., 571, *301*, *314*
—, строение 565, 572, 576
Сульфокислоты ароматические 368 и сл., 385, 478
— — , соли 373—383
— углеводородов нефти *141*
Сырье нефтяное *187*
Таннин *222*
Таутомерия 315
Теин *84*, *85*, *104*
Тело простое 25
— сложное 25, 89
Тенардит *203*, *204*
Теории химические 13 и сл., 110, 207 и сл., 272 и сл., 283 и сл., 516, 640, 648
Теория ароматическая (см. также теория соединений ароматических, теория Кекуле, гипотеза Кекуле) 234, 237
— атомистическая 37
— атомности 90, 102, 279, 287
— — углерода 278
— Берцелиуса (см. теория радикалов) 20
— взаимного влияния атомов 308, 312, 321, *415*
— влияния паев (атомов) 148
— дуалистическая (см. также воззрения дуалистические) 37
— Жерара (Гергардта) (см. также теория типов) 25, 33, 282, 283
— Кекуле (см. также теория ароматическая, теория соединений ароматических, гипотеза Кекуле) 283, 515, 642
— Кольбе см. теория конституции Кольбе
— конституции (см. также теория химического строения) 109
— — Кольбе 42—44 и сл., 50 и сл., 56, 57 и сл., 60, 61 и сл., 64—66, 74, 281
— натяжений Байера *424*
— основности кислот 32
— предсуществования элементов (групп) в соединениях 41, 208
— прямых присоединений 294
— радикалов 19, 20
— различия единиц сродства 67, 89
— сложных радикалов 21
— соединений ароматических (см. также теория ароматическая, теория строения ароматических веществ, теория Кекуле, гипотеза Кекуле) 144
— — молекулярных 287, 288

Теория строения см. теория химического строения
— — ароматических веществ (см. также теория соединений ароматических) 285
— типов (см. также воззрения типические, типы, теория Жерара) 29, 32 и сл., 39, 41—43, 102, 107, 275
— унитарная (см. также система унитарная) 31, 61, 209, 210
— унитарно-типическая 41
— химии динамическая 294
— химическая, связь с практикой 650 и сл., 660, 661, 666, 667
— химического строения (см. также теория конституции) 77, 85, 90, 93, 102, 110, 148, 150, 280 и сл., 290, 325, 326, 466, 515, 684
— — —, связь с теорией влияния 148, 149, 282
— частичная (см. теория типов) 275
— эквивалентов Эрленмейера 88 и сл., 91
— электрохимическая (см. также воззрения электрохимические, гипотеза электрохимическая) 38, 59, 145, 208, 209, 215, 296
— Эрленмейера см. теория различия единиц сродства
Теплота сгорания суберона *314*
Терпены 402/403, 413, 468, 473, 497, 498 и сл., 505, 508, 516, 712
— гексанафтена *346*
—, переход в ароматические соединения 503, 510, 511 и сл., 514, 515
Терпин 468, 487
Терпингидрат 476, 485, 503
Тетрабромкротонилен 575
Тетрабромпараксилол 478
Тетрабромэритрен 589
Тетрагидроизоксилол 494, 516
Тетрагидрокислоты 538, 539
Тетрагидроксилол 516
Тетрагидротерпены 400, 473, 485, 502
Тетрадекан 399
Тетрадеканафтены 399 и сл.,
Тетраметилбензол 374
Тетраметилен 468, 469, 520
Тетраметилэтилен 316, 317
Тетранафтены 417
Тип аммиака 105, 106
— водорода 105, 106
— воды 106
— кислоты угольной 45, 46, 49, 64
— окиси углерода 45
— хлороводорода 106
— C_2H_6 55
— $[C_2O_2]O_2$ 46
Типы (см. также теория типов) 34, 35, 104
— простые 34
— сложные 34—36, 276
— смешанные 34—36, 107, 130, 276
— химические 275
Толуол 142, 317, 332, 427, 476
—, восстановление с HJ 473
—, действие хлора 217—219, 317
—, — — в присутствии иода 219, 226
— нитропроизводные 226, 227
Точки (пункты) приложения силы химического сродства 43, 125
Трибромпсевдокумол 478
Трибромхинон 467
Трибутилен 402/403
Тригалоидгидрины 256
Тригептанафтилен 634
Триизобутилен 633
Трикаприлакоголь *391*
Триметиламилметан 429
Триметилбутилметан 429
Триметилен 468, 469, 478, 509, 519, 522

Триметилкарбинол (см. также алкоголь псевдобутильный третичный) *22*
Триметилпропан 425
Триметилпропилметан 429, *373*
Триметилформен 143, 229, 232
Триметилэтилен 316
Триметилэтиленгликол, хлоргидрин 307
Триметилэтилметан 417 и сл., 429, *363—365*
—, производные 419, 422
Тринафтены 417
Тринитроизоксилол 333, 388, 412, 493
Тринитромезитилен 391, 477
Тринитрометаксилол 478
Трифенилметан 474
Трифенилметил *415*
Трихлоргидрин 235, 236
Трихлороацетил 216
Трихлоробензоил (см. также бензоил хлористый, охлоренный и дихлоробензоилхлорид) 216
Тропилиден 511

Углеводороды $C_{10}H_{20}$ 476, 499, 501 и сл.
— $C_{10}H_{16}$ 20, 99—101, 499 и сл., 510
— $C_{22}H_{40}$ 404
— C_nH_{2n-12} 384
— C_nH_{2n-10} 358, 363, 384
— C_nH_{2n-8} 358, 384
— C_nH_{2n-6} 384, 511 и сл.
— C_nH_{2n-4} 410, 468, 476, 498, 504, 505, 510, 561
— C_nH_{2n-2} 291, 297, 363, 410, 414, 468, 476, 491 и сл., 497, 505, 510
— C_nH_{2n} 70, 81, 82, 94, 238, 241, 244, 251, 270, 290, 291, 297, 331—334, 361, 387, 410, 415, 474, *215*
— C_nH_{2n+2} 94, 270, 411, 474
Углеводороды ароматические (см. также соединения ароматические) 144—146, 217, 233
— — гексагидрогенизированные 332, 333, 386, 412
— — тетрагидрогенизированные 413
— ацетиленового ряда (см. также ацетилены) 358
—, действие хлора 215, 228
— из аминов циклических *328*
— непредельные 290 и сл.
— — нормальные 168
— нефти см. нефть, углеводороды
— полиметиленовые 518, *240*
— предельные (насыщенные, парафиновые) (см. также парафины) 143, 227 и сл., 234, *348*, *356*, *357*, *371*, *372*, *406*
—, способ получения из сульфокислот 370
— циклические 429, 611, *366*, *367*
— —, действие брома *270*
Углерод асимметрический 552, 600
— свободный 22, 23, 199
— трехатомный 126
Ультрамарин 659
Уплотнение (частиц, углеводородов) 32, 298, 359, 584
Условия (реакции, опыта) 82, 218, 219, 294, 678
Учение об атомности элементов (см. также теория атомности) 276, 285 и сл.
— о взаимном влиянии атомов 282
— о химическом строении 125 и сл., 148

Фенол (см. также нефть, фенолы) 349, 487
—, восстановление с HJ 473
Фосфор, соединения 23, 25—27, 29, 193
Формен 144

Формулы Вюрца 92 и сл.
— дуалистические 57, 58
— Жерара 275
—, изменяемость 43, 44
— Кекуле 104 и сл., 107 и сл., 130 и сл., 237, 505, 513
— Кольбе 43, 44, 46 и сл., 62
— конституционные 35, 66, 102, 105, 132, 276
— превращений 102, 105, 132
— рациональные 28, 32, 33, 35, 39—41, 43, 44, 47, 48, 65, 75, 78, 82, 93, 102 и сл., 105, 130 и сл., 132, 275, 291
— строения (химического) 92, 102, 105, 132, 141
— структурные 472
— типические 33—36, 93, 105 и сл.
— унитарные 33
— эмпирические 30, 472
— Эрленмейера 67, 90
Фуксин 663, 664
Фурфурол 569

Характер химический 73, 139, 149, 192—193, 203, 275, 426, 471, *207*, *208*, *213*
Химизм 97, 285, 287, 288
Химия аналитическая *200*
— антифлогистическая 16
— в Московском университете *394*
—, значение для промышленности 271
— математическая 289
— нефти *400*
— органическая *198*, *216*
—, открытия *108*
—, преподавание 288, *218*
—, система преподавания 672—676
— современная *114*
— физическая 288
Химия экспериментальная и прикладная *34*
Хинин 652, 667, 712
Хинон 487, 645
Хлор, действие в присутствии иода (см. также охлорение) 189, 219, 225, 226, 229, 393
— типический 105
Хлорал 222
Хлоргидрин (пропилена, порпиленгликола) 177, 179—183, 257, 258, 292, 293, 297, 299 и сл., 308, 325
— гептанафтилена *430*, *439*
Хлоркетон (см. также кетон охлоренный) гептанафтилена *439*
Хлоробензоилхлорид 146
Хлороформ 665
Хлорпропилен 297
Хлортолуол 142
Хромпик 659

Цемент 659
Цепь замкнутая (см. также кольца, ядро углеродное) 414, 466, 521, 542
— — (см. также кольца четырехуглеродные) 434, 448, 450, 478, 480
Цетен *66*
Циамелид 19, 27
Циклогексан (см. также гексаметилен, нафтен) 577, 583, 584, *307*
—, производные *340*
Циклогептан (см. также гептаметилен, суберан), производные *417*, *418*, *433*
Циклопентан (см. также пентаметилен), производные *327*
Цимол 378, 384, 474, 503, 530, 712
Цинкизопропил *267*
Цинкмефил 50, 55, 152
Цинкэтил (цинкэфил) 51, 55, 111, 141, 240, 423

Части ближайшие составные 19, 20, 38, 40, 41, 58, 75
— — — алкоголя 38
Частица 60, 61, 69, 75, 98, 214, 280
— кристаллическая 61, 62
— сложная 35
— химическая 29, 42, 44, 274, 708
Частицы непредельные *81*, *83*
—, (рас)положение 97 и сл.

Эквивалент 60, 69
Экстракты красильные 665
Электричество, источники *46*
Электропроводность дикарбоновых кислот 570 и сл.
Элемент многоатомный 29, 67, 69, 71, 139, 203, 299, 320, 321
— отрицательный 296
Элементы 21
—, взаимнодействие см. взаимнодействие
— группы азота, влияние в соединениях 195 и сл.
—, зависимость взаимная 36, 42
—, происхождение *243*
—, система Менделеева 648
— типические 106
Энантилен 238
Энантол 482
Эндеканафтен 395—398, 494
—, производные 396, 397
Эндеканафтилен 494
Энергия химическая 321, 322 326
Эозин 645, 662
Эпихлоргидрин 247, 297, 304
Эритрит 487
Этил (см. также эфил) бромоуксуснокислый 134
— водородистый (этан) 140
— хлористый 140, 142
— — охлоренный (см. этилиден хлористый) 141
Этил этилированный иодистый 141
Этилен (эфилен) 74, 238, 242
— бромистый 575, 576, 589
— хлористый 141, 142
Этилиден хлористый 75, 141, 215
Этилсуберан *418*
Эфил (см. также этил) водородистый 215, 220, 228
Эфил муравейный 21, 33
— уксусный 20
— хлористый 150, 215
Эфиламил 230
Эфиламин 72
Эфилен см. этилен
— хлористый 244
Эфилендиамин 72
Эфир аллил-этиловый *9*
Эфир ацетоуксусный 577
— бензойный 462
— бромоацетоуксусный 462, 467
— бромобутириновый 448
— гликоколэтильный 134
— гомоитаконовый 440, 441
— диметил-ацетосукциновый 445
— малоновый 577
— метиломолочный метильный 444
— — этильный 443
— монохлорэтильный 141
— натриймалоновый 317, 318
— петролейный 426
— псевдопропилоэфильный (псевдопропил-этиловый) 119, *10*
— сукцинилоянтарный 462, 467, 512
— тетраметиленпарадикарбоновый 461
— этилгликолевый 448
— этилмолочный 433, 437
— этилоксибутириновый 448
— α-хлоробутириновый 188
— хлороуксусный 448
— этильный (эфильный) 142
— — двуохлоренный 142, 223

Эфир этильный охлоренный 141, 223
— эфило-аллильный 120, 121
— — бромистый 121
— — хлористый 121
— эфило-амильный 87
— янтарный 462, 467
Эфиры, действие хлора 223
— сложные *66*
—, формула 223
— хлорноватистые 307
Эфиры хлоропропионовые 433, 435—437, 440—446, 448, 450, 451, 461, 462
Явления физические 97, 287, 288
— химические 97, 287, 288
Ядро триметиленовое 520
— углеродное (см. также кольца, цепь замкнутая) 127—129, 414, 450, 466, 468, 518, 537, 565
Ярь-медянка 665



СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

В. В. Марковников. 12/13

Титульный лист магистерской диссертации В. В. Марковникова «Об изомерии органических соединений». 15

Титульный лист оттиска докторской диссертации В. В. Марковникова «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» 151

Первая страница рукописи В. В. Марковникова «Примечания и дополнения к «Опыту теории взаимного влияния элементов в их химических соединениях» 309

Титульный лист отдельного издания статьи В. В. Марковникова «Нафтены и их производные в общей системе органических соединений» 475

Учредители Русского химического общества. 684/685

В. В. Марковников в группе профессоров и преподавателей химии Московского университета. 718/719

Страница письма В. В. Марковникова А. М. Бутлерову. 727

В. В. Марковников в группе профессоров и преподавателей физико-математического факультета Московского университета.. . . . . . . .732/733



СОДЕРЖАНИЕ

От редакции 7

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Об изомерии органических соединений 13
К истории учения о химическом строении 125
Об ацетоновой кислоте 135
Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях 147
Превращение изобутильного алкоголя в третичный псевдобутильный алкоголь 261
Об углеводороде C_7H_{14} и некоторых его превращениях 264
Две вступительные лекции, читанные в Новороссийском университете 16 и 17 марта 1872 года 271
О законах образования прямых соединений непредельными органическими частицами 290
Принцип химического равновесия (По поводу так называемой изомеризации α-окисей олефинов в алдегиды и кетоны) 306

ХИМИЯ НЕФТИ

Исследование кавказской нефти. 329
О триметилэтилметане 417
О бензоле в грозненской нефти и ее химическом характере 426
Есть ли суберан в нефти? 428

ХИМИЯ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гомоитаконовая кислота 433
Тетрилендикарбоновая кислота (гомоитаконовая) 435
О тетраметилендикарбоновых кислотах 450
Исследования из ряда нафтенов, или полиметиленов 465
Нафтены и их производные в общей системе органических соединений 471

Гептанафтеновая кислота (гексагидробензойная) 523
Исследование суберона 540
Метилпентаметилен и некоторые его производные 577
Исследование строения гептанафтиленов и некоторых их производных 608

ПРИЛОЖЕНИЕ I. РЕЧИ В. В. МАРКОВНИКОВА

Современная химия и русская химическая промышленность 637
Двадцатипятилетие Русского химического общества 677
Полуторастолетие русской химической лаборатории 693
Ответное слово 708

ПРИЛОЖЕНИЕ II

А. Ф. Платэ и Г. В. Быков. Очерк жизни и деятельности В. В. Марковникова. 719
Примечания 778
Г. В. Быков. Библиография трудов В. В. Марковникова 835

Библиографические сокращения 890
Именной указатель 892
Предметный указатель 898
Список иллюстраций 924



Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии наук СССР

Редактор издательства *О. Д. Стерлигов*
Технический редактор *Т. А. Землякова*

РИСО № 5504. Сдано в набор 17/I 1955 г. Подписано к печати 17/VI 1955 г. Печ. л. $57^3/_4$=63,96+6 вкл. Уч.-изд. 46,9+0.3 вкл.. Тираж 4000. Т-05222. Изд. № 715. Тип заказ № 984. *Цена 35 руб.*

Издательство АН СССР. Москва,
Подсосенский пер., д 21.
2-я типография АН СССР. Москва,
Шубинский пер., д. 10.

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
73	1 св.	эфилен	мефилен
118	8 сн.	23,31%	28,31%
179	1 св.	$CH_2CH_2CH_2COOH$	$CH_3CH_2CH_2COOH$
181	9 сн.	C_3H_7ClOH	C_3H_6ClOH
207	9 сн.	ГЛАВА II	ГЛАВА III
372	5 св.	170° (при	(при 170°
402	17 сн.	$C_{12}H_{14}$	$C_{12}H_{24}$
536	10 св.	Δ_1=бензолеиновую	Δ_1-бензолеиновую
601	11 св.	439	349
678	2—1 сн.	большею	большою
700	7 сн.	1902 г.	1900 г.
718/719	Вкл. 4 сн.,	П. В. Ижевский	В. П. Ижевский
729	3 сн.	Очерк истории	Исторический очерк
757	16 св.	вопросов	вопроса
757	2 сн.	стр. 816	стр. 815
780	7 сн.	C=16	C=6
832	18 св.	нервоначальную	первоначальную
838	2 и 3 св.	К учению	К истории учения
883	1 св.	Ло он.	Ломон.
888	16 сн.	гептанафтилена	гептанафтиленов
899	1 стлб., 16 св.	Амидогептаметил	Амидогептаметилен
899	2 стлб., 8 сн.	82	*82*

В. В. Марковников. Избранные труды



Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес	Авторы	Происхождение углеводорода	Кипение	Удельный вес
Марковников, Оглоблин	Бакинской нефти C_8H_{16}	119	0,7714 (0°) 0,7582 (17°)	—	C_9H_{18}	135—136	0,7808 (0°) 0,7652 (20°)	—	$C_{10}H_{20}$	160—162	(0°) 0,795 (15°) 0,783	—	$C_{11}H_{22}$	179—181	(0°) 0,8119 (14°) 0,8002	—	$C_{12}H_{24}$	197	(17°) 0,8025 (20°) 0,8010	Шютценб⟨ергер и⟩, Ионин	$C_{13}H_{26}$	230—232		Марковн⟨иков⟩, Оглоблин	$C_{14}H_{28}$	240—241	0,2274 (20°)	—	$C_{15}H_{30}$	246—248	0,8294 (17°)
Cahours и Pelouze	C_8H_{18} амер. нефти	116—118	0,726 (15°)	Cahours и Pelouze	C_9H_{20} амер. нефти	136—138	0,741 (15°)	Cahours и Pelouze	$C_{10}H_{22}$ амер. нефти	158—162	0,757	Cah⟨ours⟩, Pel⟨ouze⟩	$C_{11}H_{24}$ амер. нефти	180—182	0,766 (16°)	Cah⟨ours⟩, Pel⟨ouze⟩	$C_{12}H_{26}$ амер. нефти	198—200	0,778 (20°)	Cahours, Pelouze	$C_{13}H_{28}$ амер. нефти	218—220	0,796 (17°)	Cahours, Pelouze	$C_{14}H_{30}$ амер. нефти	236—240	0,809 (20°)	Cah⟨ours⟩, Pel⟨ouze⟩	$C_{15}H_{32}$ амер. нефти	258—262	0,825 (19°)
Schor-Iem⟨mer⟩	каменноуг. дегтя	119—120	0,719 (18°)	Wurtz	Изобутил-изоамил	132	0,7247 (0°)	Wurtz	Диизоамил	158																					
Zincke	Нормальный	121	0,718 (0°)	Baeyer	C_9H_{18} Гексагидромезитилен	135—138		Cahours	Перегонкой жирных кислот	158—160	0,758 (14°)	Cahours	Перегонкой жирных кислот	176—178	0,770 (14°)	Cahours	из жирных кислот	200	0,784 (17°)												
								Krafft	Нормальный	173	0,745 (0°)									Krafft	Нормальн.	234	0,7713 (0°)	Krafft	Нормальн.	252,5	0,7645 (20°)				
Вреден	C_8H_{16} Гексагидроксилол	118	0,777 (0°)					Вреден	$C_{10}H_{20}$ из нафталина	153—158	0,802 (0°)	Krafft	Нормальный	194,5	0,7557 (0°)																
								Baeyer	из терпена	160																					
Möslinger	Октилен из норм. алкоголя	122—123	0,7217 (17°)					Орлов	из терпена	160—162	0,802 (0°)																				
Schor-lem⟨mer⟩	из октана	115—117						Вышнеградский	Диамилен	154—156	0,7845 (0°)					Бутлеров	Трибутилен	178—179	0,774 (0°)												
Cahours и Pelouze		118—120						Warren & Storer	$C_{10}H_{20}$ бирманской нефти	176	0,823	Thorpe, Storer	Бирманской нефти	195,9	0,8398 (0°)	Явейн	Дигексилен	196—199	0,809 (0°)												

КОЛИЧЕСТВО ВВЕЗЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПО ГЛАВНЫМ СТАТЬЯМ ЗА 12 ЛЕТ

	1865 г		1866 г.		1867 г.		1868 г.		1869 г.		1870 г.		1871 г.		1872 г.		1873 г.		1874 г.		1875 г.		1876 г.		1877 г.	
	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	Пуды	Рубли	уды	Рубли	Пуды	Рубли
Сера	—	49 т	432 т	735 т.	430 т.	730 т.	486 т.	827 т.	225 т.	382 т.	444 т.	755 т.	621 т.	1058 т.	224 т.	322 т.	310 т.	554 т.	415 т.	496 т.	757 т.	1178 т.	745 т.	828 т.	299 т.	340 т.
Цемент и известь	—	285	1161	580	1082	541	1217	609	2807	1403	3371	1685	3721	1861	1411	1742	1898	1335	2105	1531	2770	1602	2452	1602	1485	767
Гарпиус	64	149	118	279	202	476	269	631	321	562	395	691	413	723	382	701	1441	555	640	899	592	1172	587	1298	346	986
Ультрамарин, берлинская лазурь	7	151	6	132	11	241	11	224	17	384	17	363	22	490	21	477	31	806	27	557	35	1006	39	847	23	722
Красильные экстракты, кроме индигов<ого> гарансина, кошенильного и картамина	72	1025	111	1550	155	2177	187	2622	100	1404	127	1780	117	1640	144	1775	100	1262	124	1608	176	2087	133	1629	113	1405
Ярь медянка	4	52	4	56	8	105	9	126	9	142	7	113	7	118	6	87	8	135	9	131	10	139	7	95	2	39
Красильные вещества, особо не поименованные	49	280	17	253	22	328	25	369	10	145	8	116	6	97	14	177	22	418	40	612	25	274	22	186	18	125
Скипидар	2	49	2	11	2	10	2	10	3	17	3	16	3	13	4	15	4	18	4	18	5	24	6	26	4	25
Винный камень, виннокаменная кислота, лимонная, уксусная и их препараты	14	147	15	158	17	191	11	128	20	271	25	342	32	432	28	388	30	1116	34	732	36	1208	33	480	24	366
Синькали, хромпик	19	70	19	77	23	118	27	104	9	98	10	109	6	69	8	123	9	130	29	385	19	232	33	279	3	41
Квасцы и сернокислый глинозем	76	122	61	97	123	197	160	256	80	127	98	157	105	168	109	194	111	194	113	207	117	224	158	253	88	145
Соляная кислота и хлорная известь	103	283	143	392	170	470	186	513	169	508	200	599	241	724	267	693	298	902	307	996	364	1773	399	845	314	812
Серная кислота и ее соли, кроме баритовой и глауберовой, сероуглерод	34	121	28	100	66	238	49	178	70	150	67	166	110	250	150	318	83	258	111	359	103	340	97	304	56	225
Аммиакальные соли	17	91	18	100	32	178	26	141	25	136	28	155	38	208	30	195	29	199	38	804	35	383	30	206	23	150
Сода	516	851	588	970	317	523	1013	1671	551	956	950	1736	951	1936	941	1807	1168	2544	1171	2512	1197	2556	1342	2200	907	1700
Сурик, свинцовые и цинковые белила	—	—	44	189	57	242	63	269	80	328	88	360	100	407	94	358	92	398	127	504	145	657	128	535	66	286
Анилиновые краски и др. из каменноугольного дегтя	—	—	—	—	—	—	—	—	3634 п.	273	4408 п.	331	6842 п.	513	11807 п.	903	9478 п.	930	19977 п.	1498	27966 п.	2634	23546 п.	1839	16883 п.	1270
Глауберова соль, сернокислая и углекислая магнезия	—	—	—	—	—	—	—	—	115	189	96	159	141	232	117	165	182	262	186	256	242	359	214	373	209	307
Эфир, хлороформ и коллодиум	—	—	—	—	—	—	—	—	2581 п.	65	3445 п.	86	4596 п.	115	4018 п.	189	3846 п.	274	3871 п.	268	4245 п.	226	4437 п.	436	3900 п.	214
Фосфор	—	—	—	—	—	—	—	—	2387 п.	119	2504 п.	125	2796 п.	140	2466 п.	117	3967 п.	138	3362 п.	143	2677 п.	98	3158 п.	125	1306 п.	50
Аптекарские товары	—	592[23]	—	1568[23]	—	1612[23]	—	1590[23]	4497 п.	337	2964 п.	222	4276 п.	321	4571 п.	281	5368 п.	158	5182 п.	248	6328	185	5616 п.	178	5858 п.	187
Особо не поименованные продукты	26	259	38	383	47	474	49	486	34	340	25	250	36	358	59	1544	60	4223	54	2333	59	5440	54	639	43	914

Примечание. В этой таблице вес показан в тысячах пудов, за исключением особенно ценных продуктов, как-то: анилиновые краски, эфир, фосфор и аптекарские товары, для которых вес приведен в единицах. Цена показана в тысячах рублей. Пропуски отвечают пропускам в отчетах таможенного ведомства, или же, как, например, для анилиновых красок и следующих статей, цифры не могли быть приведены потому, что по тарифу 1857 г. эти статьи не имели особого обозначения. Сера пропускается беспошлинно, цемент же обложен с 1872 г. Двойная черта разделяет привоз по тарифу 1857 г. от привоза по ныне действующему тарифу.



Учредители Русского химического общества (1868 г.)

Первый ряд (слева направо): В. Ю. Рихтер, С. И. Ковалевский, Н. П. Нечаев, В. В. Марковников, А. А. Воскресенский, П. А. Ильенков, П. П. Алексеев, А. Н. Энгельгардт; второй ряд (слева направо): Ф. Р. Вреден, П. А. Лачинов, Г. А. Шмидт, А. Р. Шуляченко, А. П. Бородин, Н. А. Меншуткин, Н. А. Соковнин, Ф. Ф. Бейльштейн, К. И. Лисенко, Д. И. Менделеев, Ф. Н. Савченков



В. В. Марковников в группе профессоров и преподавателей химии Московского университета (1899 г.)

Первый ряд (слева направо): Л. А. Чугаев, Н. А. Шилов; второй ряд: А. Н. Реформатский, Н. Д. Зелинский, М. И. Коновалов, В. В. Марковников, А. П. Сабанеев, Н. Я. Демьянов, А. В. Алехин; третий ряд: А. Е. Чичибабин, И. А. Каблуков, П. В. Ижевский, А. Г. Генерозов, Н. М. Кижнер, А. М. Беркенгейм, Д. Н. Прянишников, Г. К. Деккер; четвертый ряд: Н. Н. Касаткин, В. М. Горбенко, С. Н. Жуковский, С. Г. Крапивин, В. С. Зернов, А. В. Сперанский, Н. И. Курсанов



В. В. Марковников в группе профессоров и преподавателей физико-математического факультета Московского университета (1892 г.)

Сидят (слева направо): В. К. Цераский, Е. П. Брюсов, А. П. Соколов, А. Г. Столетов, В. В. Марковников, Н. Н. Шиллер (Киев), Н. Е. Жуковский, К. А. Тимирязев, П. В. Преображенский; стоят: П. Н. Лебедев, Б. Б. Голицын, И. Ф. Усагин

В. В. МАРКОВНИКОВ

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ





35 руб.